

Obliczenia analityczne

Jacek Krystek



Jacek Krystek

Obliczenia analityczne

**Politechnika Łódzka
Łódź 2017**

SKRYPTY DLA SZKÓŁ WYŻSZYCH
POLITECHNIKA ŁÓDZKA

Recenzent
prof. dr hab. Witold Ciesielski

Redaktor Naukowy Wydziału Chemicznego
dr hab. Agnieszka Czyłkowska

Zdjęcie na okładkę wykonał
Adam Krystek

© Copyright by Politechnika Łódzka 2017

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel. 42-631-20-87, fax 42-631-25-38
e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl
www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-807-4

Wydanie II
Nr 2206

SPIS TREŚCI

Wstęp	5
1. Zagadnienia ogólne	6
1.1. Stężenia roztworów	6
1.1.1. Przykłady	7
1.1.2. Zadania	11
1.2. Oznaczanie składu mieszanin	13
1.2.1. Przykłady	13
1.2.2. Zadania	17
2. Analiza wagowa	19
2.1. Mnożniki analityczne	19
2.1.1. Przykłady	19
2.1.2. Zadania	21
2.2. Obliczenia uwzględniające wilgoć próbek	22
2.2.1. Przykłady	22
2.2.2. Zadania	24
2.3. Obliczanie optymalnych warunków oznaczenia	24
2.3.1. Przykłady	25
2.3.2. Zadania	28
2.4. Obliczanie odważek racjonalnych	29
2.4.1. Przykłady	29
2.4.2. Zadania	30
2.5. Obliczanie wyników analizy	31
2.5.1. Przykłady	31
2.5.2. Zadania	33
3. Analiza miareczkowa	36
3.1. Alkacymetria	36
3.1.1. Przykłady	37
3.1.2. Zadania	42
3.2. Oznaczanie soli kwasów wieloprotonowych i ich mieszanin	44
3.2.1. Przykłady	46
3.2.2. Zadania	49

3.3. Kompleksometria	51
3.3.1. Przykłady	51
3.3.2. Zadania	52
3.4. Redoksymetria	54
3.4.1. Przykłady	57
3.4.2. Zadania	60
3.5. Analiza strąceniowa	65
3.5.1. Przykłady	65
3.5.2. Zadania	67
4. Analiza techniczna	70
4.1. Oznaczanie liczb charakterystycznych tłuszczów	70
4.1.1. Przykłady	71
4.1.2. Zadania	77
4.2. Analiza stężonych kwasów	81
4.2.1. Przykłady	81
4.2.2. Zadania	94
4.3. Analiza białek	97
4.3.1. Przykłady	98
4.3.2. Zadania	100
5. Literatura	101
6. Wyniki zadań	102
Do rozdziału 1. Zagadnienia ogólne	102
Do rozdziału 1.1. Stężenia roztworów	102
Do rozdziału 1.2. Oznaczanie składu mieszanin	103
Do rozdziału 2. Analiza wagowa	103
Do rozdziału 2.1. Mnożniki analityczne	103
Do rozdziału 2.2. Obliczenia uwzględniające wilgoć próbek	103
Do rozdziału 2.3. Obliczanie optymalnych warunków oznaczenia ...	103
Do rozdziału 2.4. Obliczanie odważek racjonalnych	104
Do rozdziału 2.5. Obliczanie wyników analizy	104
Do rozdziału 3. Analiza miareczkowa	105
Do rozdziału 3.1. Alkacymetria	105
Do rozdziału 3.2. Oznaczanie mieszanin soli kwasów wieloprotonowych	105
Do rozdziału 3.3. Kompleksometria	106
Do rozdziału 3.4. Redoksymetria	106
Do rozdziału 3.5. Analiza strąceniowa	107
Do rozdziału 4. Analiza techniczna	107
Do rozdziału 4.1. Oznaczanie liczb charakterystycznych tłuszczów	107
Do rozdziału 4.2. Analiza stężonych kwasów	108
Do rozdziału 4.3. Analiza białek	109
Tablice	110

WSTĘP

Chemia analityczna zajmuje się oznaczaniem składu substancji. Po wykonaniu prac laboratoryjnych, należy dokonać właściwych obliczeń. Czasami przed przeprowadzeniem analiz należy ustalić stężenia roztworów, które będą stosowane, lub obliczyć masę czy objętość próbek koniecznych do danej analizy.

Zmiany programowe w szkołach gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych, które ograniczyły liczbę godzin zajęć z chemii, spowodowały, że studenci mają problemy w czasie zajęć laboratoryjnych z chemii analitycznej w zakresie obliczeń analitycznych. Przygotowano ten skrypt, aby ułatwić powtórzenie lub przyswojenie umiejętności obliczania wyników analizy. Zawiera on zagadnienia przeliczania stężeń roztworów i obliczania składu układów dwuskładnikowych. Omówiono zagadnienia analizy wagowej i analizy miareczkowej. Analiza techniczna jest rzadko omawiana w zbiorach zadań z chemii analitycznej, dlatego zamieszczono również przykładowe typy obliczeń z zakresu analizy tłuszczów, kwasów i białek, które są ciekawe pod względem obliczeniowym.

Wszystkie zadania posiadają odpowiedzi, co powinno ułatwić weryfikację własnych obliczeń podczas samodzielnego rozwiązywania zadań. Masy atomowe używane do obliczeń przyjmowano zgodnie z tablicą umieszczoną na końcu książki.

Skrypt jest przeznaczony dla studentów III i V semestru studiów I stopnia kierunku Technologia chemiczna i Chemia oraz dla I semestru studiów II stopnia kierunku Chemia jako pomoc przy zaliczaniu przedmiotów: Chemia analityczna, Analiza instrumentalna, Analiza przemysłowa oraz Podstawy procedur analitycznych.

1. ZAGADNIENIA OGÓLNE

1.1. Stężenia roztworów

W chemii analitycznej korzystamy głównie z dwóch sposobów wyrażania stężeń roztworów: stężeń procentowych i stężeń molowych.

Stężenie procentowe jest to stosunek masy substancji rozpuszczonej (m_s) do masy roztworu (m_r) wyrażony w procentach:

$$c_p = \frac{m_s}{m_r} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

Jeżeli mamy podaną objętość roztworu, to musimy uwzględnić gęstość takiego roztworu, która jest stosunkiem masy roztworu (m_r) do jego objętości (V). Gęstość roztworów wyrażamy najczęściej w [g/ml] lub [kg/l].

$$d = \frac{m_r}{V} \quad (1.2)$$

Stężenie molowe podaje nam ilość moli substancji rozpuszczonej (n) w określonej objętości roztworu (V):

$$c = \frac{n}{V} \quad (1.3)$$

Stężenie molowe wyrażamy w [mol/l], które są równoważne [mmol/ml], [μ mol/ μ l] lub [kmol/m³].

Ilość moli można obliczyć, dzieląc masę substancji (m_s) przez jej masę molową (M):

$$n = \frac{m_s}{M} \quad (1.4)$$

W analizie śladowej stosuje się czasami wyrażanie stężenia substancji jako jej udziału w całości:

ppm – 1 część wagowa w milionie części wagowych substancji lub roztworu (ang. parts per million);

ppb – 1 część wagowa w miliardzie części wagowych substancji lub roztworu (ang. parts per billion);

ppt – 1 część wagowa w bilionie części wagowych substancji lub roztworu (ang. parts per trillion).

Jednostki te są równoważne odpowiednio $10^{-4}\%$, $10^{-7}\%$ i $10^{-10}\%$.

UWAGA! Proszę zwrócić uwagę, że polski bilion (10^{12}) nie jest równoważny angielskiemu (10^9).

W czasie rozcieńczania roztworów nie zmienia się ilość substancji rozpuszczonej, tylko ilość rozpuszczalnika. Zależność tę można zapisać w postaci:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

gdzie: c_1 – stężenie roztworu stężonego,

c_2 – stężenie roztworu rozcieńczonego,

V_1 – objętość roztworu stężonego użyta do otrzymania objętości V_2 ,
roztworu rozcieńczonego,

V_2 – objętość roztworu rozcieńczonego otrzymana z rozcieńczenia objętości V_1 roztworu stężonego.

1.1.1. Przykłady

Przykład 1.1. Kwas solny o stężeniu 20,0% ma gęstość 1,10 g/ml. Jakie jest stężenie molowe tego roztworu?

Rozwiązanie

Obliczenia wykonamy dla 100 ml roztworu.

Masa 100 ml roztworu kwasu wynosi:

$$m_r = d \cdot V = 1,10 \text{ g/ml} \cdot 100 \text{ ml} = 110,0 \text{ g}$$

Ponieważ stężenie kwasu wynosi 20%, zawartość HCl w roztworze wynosi:

$$c_p = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_r} \cdot 100\%$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{c_p}{100\%} \cdot m_r$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{20\%}{100\%} \cdot 110 \text{ g} = 22 \text{ g}$$

Ponieważ masa molowa HCl wynosi 36,461 g/mol, ilość moli HCl jest równa:

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{22 \text{ g}}{36,461 \text{ g/mol}} = 0,6034 \text{ mol}$$

czyli stężenie molowe kwasu wynosi:

$$c = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{0,6034 \text{ mol}}{0,1 \text{ l}} = 6,034 \text{ mol/l}$$

Przykład 1.2. Ile gramów NaCl potrzeba do sporządzenia 400 ml roztworu o stężeniu 0,350 mol/l?

Rozwiązanie

Obliczmy ile moli chlorku sodu będzie w końcowej objętości roztworu:

$$c = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V}$$

$$n_{\text{NaCl}} = c \cdot V = 0,350 \text{ mol/l} \cdot 0,4 \text{ l} = 0,14 \text{ mol}$$

Uwzględniając masę molową chlorku sodu, która wynosi 58,443 g/mol, możemy już obliczyć potrzebną masę stałego NaCl:

$$m_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} = 0,14 \text{ mol} \cdot 58,443 \text{ g/mol} = 8,1820 \text{ g}$$

Przykład 1.3. Z kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 98,20% i gęstości 1,8410 g/ml należy przygotować 2,0 l roztworu o stężeniu 10,0 mol/l. Mając powyższe dane, czy można dokładnie obliczyć ile potrzeba do tego wody? Jeżeli tak, to oblicz potrzebną ilość wody. Jeżeli nie, wytłumacz dlaczego.

Rozwiązanie

Mamy rozcieńczyć stężony kwas siarkowy(VI) ($c \approx 18 \text{ mol/l}$), czyli prawie dwukrotnie. Kwas siarkowy(VI) jest kwasem o bardzo dużej gęstości, której nie można pominąć przy wymaganym stężeniu końcowym roztworu. Żeby dokładnie obliczyć ilość wymaganej wody, musielibyśmy znać gęstość końcowego roztworu kwasu ($\sim 1,4 \div 1,5 \text{ g/ml}$). Nie znając tej wartości, musielibyśmy skorzystać z tablic gęstości kwasu.

Przykład 1.4. Jaką objętość roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1,0 mol/l potrzeba, żeby otrzymać 5 l roztworu o stężeniu 0,125 mol/l?

Rozwiązanie

Korzystając z uwag o rozcieńczaniu roztworów:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,125 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l}}{1,0 \text{ mol/l}} = 0,625 \text{ l}$$

Przykład 1.5. Jaką objętość roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l można otrzymać w wyniku rozcieńczenia wodą 150 ml roztworu o stężeniu 1,5 mol/l?

Rozwiązanie

Korzystając z uwag o rozcieńczaniu roztworów:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$
$$V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{1,5 \text{ mol/l} \cdot 150 \text{ ml}}{0,1 \text{ mol/l}} = 2250 \text{ ml} = 2,25 \text{ l}$$

Przykład 1.6. Ile ml stężonego kwasu solnego o stężeniu 36,0% i gęstości 1,225 g/ml potrzeba do otrzymania 1 l kwasu o stężeniu 0,1 mol/l?

Rozwiązanie

Ponieważ mamy otrzymać określoną ilość kwasu o znanym stężeniu, obliczmy ile w tym roztworze kwasu będzie substancji czynnej (HCl):

$$n_{\text{HCl}} = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ l} = 0,1 \text{ mol}$$

Ponieważ masa molowa HCl wynosi 36,461 g/mol, masa HCl będzie wynosić:

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}$$
$$m_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol} \cdot 36,461 \text{ g/mol} = 3,646 \text{ g}$$

Ze wzoru (2.1) na stężenie procentowe wynika, że masa roztworu równa jest:

$$m_r = m_s \frac{100\%}{c_p}$$

Masa substancji to masa HCl (3,646 g) a stężenie procentowe roztworu wynosi 36%, stąd masa roztworu będzie równa:

$$m_r = 3,646 \cdot \frac{100\%}{36\%} = 10,13 \text{ g}$$

Uwzględniając gęstość kwasu obliczamy jego objętość:

$$V = \frac{m_r}{d} = \frac{10,13 \text{ g}}{1,225 \text{ g/ml}} = 8,27 \text{ ml}$$

Przykład 1.7. Ruda złotonośna z okolic Złotego Stoku zawiera 1,7 ppm złota. Ile złota zawiera 1 tona tej rudy?

Rozwiązanie

Zgodnie z definicją 1 ppm to jedna część na milion.

$$1,7 \text{ ppm} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g/g}$$
$$1 \text{ tona} = 1 \text{ Mg} = 10^6 \text{ g}$$
$$m_{\text{Au}} = 10^6 \text{ g} \cdot 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g/g} = 1,7 \text{ g}$$

Przykład 1.8. Należy sporządzić 2 l roztworu NaOH o stężeniu 10,0%. Ile gramów stałego NaOH należy rozpuścić?

Rozwiązanie

Roztwór o stężeniu 10% ma gęstość 1,109 g/ml (odczytano z tablic). Masa 2 l (2000 ml) roztworu będzie wynosić:

$$m_r = 2000 \text{ ml} \cdot 1,109 \text{ g/ml} = 2218 \text{ g}$$

Masa substancji rozpuszczonej wynosić będzie 10% masy roztworu, czyli 221,8 g i tyle stałego NaOH należy rozpuścić.

Przykład 1.9. Do 200 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/l dodano 5 ml stężonego kwasu solnego o stężeniu 38,2% i gęstości 1,195 g/ml. Jakie będzie stężenie molowe tak otrzymanego roztworu?

Rozwiązanie

W czasie mieszania roztworów może dochodzić do kontrakcji objętości, czyli do jej zmiany. Mieszanie roztworów najczęściej prowadzi do zmniejszenia się objętości mieszaniny w stosunku do sumy objętości mieszanych roztworów. Najlepszym tego przykładem jest mieszanie alkoholu etylowego i wody. Za kontrakcję odpowiadają inne siły działające w mieszaninie w stosunku do sił działających w roztworach wyjściowych.

W naszym przykładzie możemy założyć, że objętość roztworu końcowego będzie równa sumie objętości roztworów mieszanych, gdyż mają podobny charakter, a ponadto występuje duża różnica objętości.

$$V_r = 200 \text{ ml} + 5 \text{ ml} = 205 \text{ ml}$$

W czasie mieszania dwóch roztworów tej samej substancji o różnych stężeniach następuje uśrednienie stężenia, gdyż stężenie zmieszanych roztworów jest równe sumie ilości substancji rozpuszczonej obecnej w roztworach wyjściowych do objętości roztworu końcowego (u nas: sumie objętości roztworów mieszanych).

Ilość HCl w pierwszym roztworze

$$n' = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,2 \text{ l} = 0,02 \text{ mol}$$

Ilość HCl w drugim roztworze

Masa roztworu kwasu:

$$m = d \cdot V = 1,195 \text{ g/ml} \cdot 5 \text{ ml} = 5,975 \text{ g}$$

Zawartość HCl w roztworze kwasu obliczymy, korzystając ze wzoru (1.1)

$$m_s = \frac{c_p}{100\%} m_r = \frac{38,2\%}{100\%} \cdot 5,975 \text{ g} = 2,282 \text{ g}$$

Ponieważ masa molowa HCl wynosi 36,461 g/mol, to ilość moli wynosi:

$$n'' = \frac{m_s}{M} = \frac{2,282 \text{ g}}{36,461 \text{ g/mol}} = 0,0626 \text{ mol}$$

Sumaryczna ilość HCl

$$n = n' + n'' = 0,02 \text{ mol} + 0,0626 \text{ mol} = 0,0826 \text{ mol}$$

Stężenie roztworu końcowego:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,0826 \text{ mol}}{0,205 \text{ l}} = 0,403 \text{ mol/l}$$

1.1.2. Zadania

1.1. Kwas azotowy(V) o stężeniu 21,0% ma gęstość 1,125 g/ml. Jakie jest stężenie molowe tego kwasu?

1.2. Jakie jest stężenie molowe kwasu siarkowego(VI), jeżeli ma on gęstość 1,380 g/ml i stężenie procentowe 48,0%?

1.3. Ile gramów $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ należy odważyć, aby sporządzić 500 ml roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) o stężeniu 0,125 mol/l?

1.4. Przygotowując roztwór wersenianu disodu, odważono 1,8605 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,10 \text{ g/mol}$). Substancję po rozpuszczeniu w wodzie rozcieńczono do objętości 250 ml. Jakie było stężenie molowe tak otrzymanego roztworu?

1.5. Do analizy potrzeba przygotować 5 l roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/l. Jaką objętość roztworu EDTA o stężeniu 0,25 mol/l należy w tym celu rozcieńczyć?

1.6. Jaką objętość roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,350 mol/l trzeba rozcieńczyć, aby przygotować 1 l roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,05 mol/l.

1.7. Ile roztworu siarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,02 mol/l otrzyma się w wyniku rozcieńczenia 50 ml roztworu o stężeniu 0,5 mol/l?

1.8. 100 ml roztworu NaCl o stężeniu 1 mol/l rozcieńczono wodą. Jaką objętość roztworu o stężeniu 0,040 mol/l można otrzymać?

1.9. Jakie stężenie miał roztwór, jeżeli z 50 ml otrzymano 1 l roztworu o stężeniu 0,015 mol/l?

1.10. Do 25 ml roztworu NaOH o nieznanym stężeniu dodano wodę do objętości końcowej 500 ml. Stwierdzono, że roztwór rozcieńczony miał stężenie 0,013 mol/l. Jakiego było stężenie roztworu wyjściowego?

1.11. Jakiego stężenia będzie miał roztwór KCl, jeżeli 25 ml roztworu o stężeniu 2 mol/l rozcieńczono do objętości 500 ml?

1.12. Jakiego stężenia będzie miał roztwór HCl, jeżeli z 50 ml roztworu o stężeniu 1 mol/l otrzymano 4,0 l roztworu rozcieńzonego?

1.13. Jaką objętość roztworu kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,841 g/ml i stężeniu 98% należy rozcieńczyć, aby otrzymać 5,0 l roztworu o stężeniu 0,25 mol/l?

1.14. Ile ml stężonego roztworu amoniaku o stężeniu procentowym 25,0% i gęstości 0,910 g/ml potrzeba do otrzymania 1 l roztworu zasady o stężeniu 0,5 mol/l?

1.15. Odważkę NaOH o masie 28,0 g rozpuszczono w 150 g wody. Jakiego jest stężenia procentowego tego roztworu?

1.16. Koncentrat złota otrzymany z przerobu rudy złotonośnej zawiera 34 ppm złota. Ile złota zawiera 1 kg tego koncentratu?

1.17. Pewien napój gazowany zawiera 27 g cukru w porcji 250 ml. Dzielne zapotrzebowanie człowieka na cukier wynosi 90 g. Ile procent dzielnego zapotrzebowania na cukier zapewni wypicie butelki o objętości 1,5 l tego napoju?

1.18. Węgiel kamienny zawiera średnio 2 ppm uranu. Ile uranu zostanie uwolnione w wyniku spalania 100 mln ton węgla?

1.19. Średnia zawartość rtęci w węglu kamiennym wynosi 200 ppb. Ile rtęci zostanie uwolnione w wyniku spalania 1 tony węgla?

1.20. Próbkę brązu o masie 1,1384 g zawierającego 84,2% miedzi rozpuszczono w kwasie azotowym(V), po czym rozcieńczono wodą do 250 ml. Jakiego było stężenia miedzi w końcowym roztworze (w mg/ml)?

1.21. Ile CaCO_3 należy odważyć, żeby po rozpuszczeniu w HCl i rozcieńczeniu wodą do 250 ml roztwór końcowy zawierał 1 mg jonów wapnia w 1 ml?

1.22. Jakiego będzie stężenia procentowego roztworu NaCl, o stężeniu molowym 4,3808 mol/l i gęstości 1,1640 g/ml?

1.23. Roztwór KBr o gęstości 1,107 g/ml zawiera 154,98 g soli w 1 l. Oblicz stężenie molowe i procentowe tego roztworu.

1.24. Stężenie molowe roztworu KNO_3 wynosi 1,747 mol/l a stężenie procentowe 16,0%. Oblicz gęstość tego roztworu.

1.25. Ile stałego KOH i ile wody należy odważyć, aby otrzymać 3,0 l roztworu o stężeniu 25,0% i gęstości 1,2364 g/ml?

1.26. Ile gramów stałego KCl należy dodać do 500 g roztworu tej soli o stężeniu 5%, aby otrzymać roztwór 20%?

1.27. Ile gramów wody należy odparować z 500 g roztworu soli o stężeniu 10%, aby otrzymać roztwór 25%?

1.28. Do 100 g roztworu azotanu(V) sodu o stężeniu 5% dodano 350 g roztworu tej samej soli o stężeniu 15%. Ile stałego NaNO_3 należy dodać, aby otrzymać roztwór o stężeniu 20%?

1.29. Z 2 kg roztworu chlorku magnezu o stężeniu 25% odparowano 750 g wody. Ile stałego MgCl_2 wytrąci się, jeżeli w danej temperaturze jego rozpuszczalność wynosi 54,25 g w 100 g wody?

1.2. Oznaczanie składu mieszanin

Obliczanie składu mieszanin wymaga utworzenia i rozwiązania układu równań. Ilość równań musi być równa ilości niewiadomych. Należy również pamiętać, że równania muszą dotyczyć różnych parametrów układu, czyli nie mogą występować więcej niż raz równania, które opisują tę samą właściwość próbki (nie są tożsame).

1.2.1. Przykłady

Przykład 1.10. Stwierdzono, że mieszanina AgCl i AgBr zawiera 61,34% srebra. **a)** Jaki jest skład procentowy tej mieszaniny? **b)** Jaka jest procentowa zawartość chlorków w tej mieszaninie?

Rozwiązanie

Ad a) W celu wyznaczenia składu mieszaniny dwuskładnikowej musimy utworzyć układ dwóch równań z dwoma niewiadomymi.

Ponieważ mamy tylko jedną wartość znaną (procentową zawartość srebra), musimy znaleźć drugą znaną cechę układu. Nie wiemy tego z treści zadania, więc przyjmijmy, że obliczenia wykonamy dla 100 g mieszaniny. Oznaczmy masę chlorku srebra zawartą w 100 g mieszaniny jako m_{AgCl} , a masę bromku

srebra jako m_{AgBr} . Ponieważ zawartość srebra wynosi 61,34%, to masa srebra w 100 g mieszaniny równa jest 61,34 g. Układ równań przyjmie postać:

$$\begin{cases} m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgBr}} = 100 \\ \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} M_{\text{Ag}} + \frac{m_{\text{AgBr}}}{M_{\text{AgBr}}} M_{\text{Ag}} = 61,34 \end{cases}$$

Masy molowe chlorku srebra, bromku srebra i srebra wynoszą:

$$M_{\text{AgCl}} = 143,321 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{AgBr}} = 187,772 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Ag}} = 107,868 \text{ g/mol}$$

i układ równań przyjmie ostateczną postać:

$$\begin{cases} m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgBr}} = 100 \\ \frac{m_{\text{AgCl}}}{143,321} 107,868 + \frac{m_{\text{AgBr}}}{187,772} 107,868 = 61,34 \end{cases}$$

Rozwiązując powyższy układ równań, obliczymy, że masy chlorku srebra i bromku srebra wynoszą:

$$m_{\text{AgCl}} = 21,82 \text{ g}$$

$$m_{\text{AgBr}} = 78,18 \text{ g}$$

a uwzględniając masę próbki (założono 100 g), zawartości procentowe AgCl i AgBr są równe:

$$\% \text{AgCl} = 21,82\%$$

$$\% \text{AgBr} = 78,18\%$$

Ad b) Aby obliczyć zawartość procentową chlorków, skorzystamy z obliczonej masy chlorku srebra, w którym to związku tylko występują chlorki:

$$m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{AgCl}} \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{AgCl}}} = 21,82 \text{ g} \cdot \frac{35,453 \text{ g/mol}}{143,321 \text{ g/mol}} = 5,40 \text{ g}$$

a uwzględniając masę próbki (założono 100 g) zawartość procentowa chlorków wynosi:

$$\% \text{Cl}^- = 5,40\%$$

Przykład 1.11. Jaka jest procentowa zawartość CaO i MgO w mieszaninie CaCO_3 i MgCO_3 , jeżeli w 1,1584 g mieszaniny węglanów zawarte jest 0,5519 g dwutlenku węgla?

Rozwiązanie

W celu wyznaczenia składu mieszaniny dwuskładnikowej musimy utworzyć układ dwóch równań z dwoma niewiadomymi.

Pierwszą znaną wartością jest masa mieszaniny węglanu wapnia i węglanu magnezu, która wynosi 1,1584 g. Drugą znaną wartością jest zawartość dwutlenku węgla. Ilość moli dwutlenku węgla odpowiada ilości obu węglanów, co można zapisać jako następujący układ równań:

$$\begin{cases} m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{MgCO}_3} = 1,1584 \\ \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} M_{\text{CO}_2} + \frac{m_{\text{MgCO}_3}}{M_{\text{MgCO}_3}} M_{\text{CO}_2} = 0,5519 \end{cases}$$

Masy molowe węglanu wapnia, węglanu magnezu i dwutlenku węgla wynoszą:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100,086 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{MgCO}_3} = 84,313 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44,009 \text{ g / mol}$$

i układ równań przyjmie ostateczną postać:

$$\begin{cases} m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{MgCO}_3} = 1,1584 \\ \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{100,086} 44,009 + \frac{m_{\text{MgCO}_3}}{84,313} 44,009 = 0,5519 \end{cases}$$

Rozwiązując powyższy układ równań obliczymy, że masy węglanu wapnia i węglanu magnezu wynoszą:

$$m_{\text{CaCO}_3} = 0,6413 \text{ g}$$

$$m_{\text{MgCO}_3} = 0,5171 \text{ g}$$

Odpowiadającą im masę tlenku wapnia i tlenku magnezu obliczymy z następujących równań:

$$m_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} M_{\text{CaO}}$$

$$m_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgCO}_3}}{M_{\text{MgCO}_3}} M_{\text{MgO}}$$

czyli po podstawieniu danych liczbowych:

$$m_{\text{CaO}} = \frac{0,6413 \text{ g}}{100,086 \text{ g/mol}} 56,077 \text{ g/mol} = 0,3593 \text{ g}$$

$$m_{\text{MgO}} = \frac{0,5171 \text{ g}}{84,313 \text{ g/mol}} 40,304 \text{ g/mol} = 0,2472 \text{ g}$$

i ostatecznie zawartość procentowa CaO i MgO wynosi:

$$\%_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{m} 100\% = \frac{0,3593 \text{ g}}{1,1584 \text{ g}} 100\% = 31,01\%$$

$$\%_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{m} 100\% = \frac{0,2472 \text{ g}}{1,1584 \text{ g}} 100\% = 21,34\%$$

Podawanie zawartości substancji w innej postaci niż ta, w której występują, jest czasami stosowana w praktyce. Na przykład w nawozach nie podaje się rzeczywistej zawartości składników, tylko zawartość składników czynnych w postaci wyliczeniowej do dawek nawozów w przeliczeniu na np. K_2O czy P_2O_5 .

Przykład 1.12. Mieszanina AgCl i AgI została zanieczyszczona piaskiem. W wyniku analizy stwierdzono, że zawiera ona 53,9% srebra oraz 32,4% jodu. Jaka jest procentowa zawartość zanieczyszczeń w tej mieszaninie?

Rozwiązanie

Analizowana mieszanina ma trzy składniki: chlorek srebra, jodek srebra i piasek (zanieczyszczenia). Oznaczmy masy tych substancji odpowiednio jako: m_{AgCl} , m_{AgI} i m_z . Aby obliczyć zawartość poszczególnych składników, należy utworzyć trzy równania. Pierwsze równanie niech dotyczy sumy mas składników, drugie równanie zawartości srebra, a trzecie zawartości jodu. Przyjmijmy w obliczeniach, że masa próbki wynosi 100 g. Układ równań przyjmie postać:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgI}} + m_z = 100 \\ \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} M_{\text{Ag}} + \frac{m_{\text{AgI}}}{M_{\text{AgI}}} M_{\text{Ag}} = 53,9 \\ \frac{m_{\text{AgI}}}{M_{\text{AgI}}} M_{\text{I}} = 32,4 \end{array} \right.$$

Masy molowe chlorku srebra, jodku srebra, srebra i jodu wynoszą:

$$M_{\text{AgCl}} = 143,321 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{AgI}} = 234,772 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Ag}} = 107,868 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{I}} = 126,904 \text{ g/mol}$$

i układ równań przyjmie ostateczną postać:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgI}} + m_z = 100 \\ \frac{m_{\text{AgCl}}}{143,321} 107,868 + \frac{m_{\text{AgI}}}{234,772} 107,868 = 53,9 \\ \frac{m_{\text{AgI}}}{234,772} 126,904 = 32,4 \end{array} \right.$$

Rozwiązując powyższy układ równań, obliczymy, że masy chlorku srebra, jodku srebra i zanieczyszczeń wynoszą:

$$m_{\text{AgCl}} = 35,02 \text{ g}$$

$$m_{\text{AgI}} = 59,94 \text{ g}$$

$$m_z = 5,04 \text{ g}$$

a uwzględniając masę próbki (założono 100 g), zawartość procentowa piasku wynosi:

$$\% \text{ piasku} = 5,04\%$$

1.2.2. Zadania

1.30. Jaka może być procentowa zawartość srebra w mieszaninie zawierającej tylko chlorek srebra i bromek srebra?

1.31. Mieszanina AgI i AgBr zawiera 11,7% jodu. Jaka jest procentowa zawartość bromu w tej mieszaninie?

1.32. Z mieszaniny AgCl i AgBr o masie 0,7543 g wydzielono elektrolitycznie 0,5270 g srebra. Jaki był skład procentowy tej mieszaniny?

1.33. Chlorek sodu zanieczyszczony jest chlorkiem potasu. Procentową zawartość domieszki oznaczono metodą fotometrii płomieniowej. W tym celu odważył 1,1589 g soli rozpuszczono w kolbie miarowej o objętości 250 ml. Stężenie potasu w tym roztworze wynosiło 35,6 µg/ml. Jaki był skład procentowy tej mieszaniny?

1.34. Dolomit zawiera CaCO₃, MgCO₃ i zanieczyszczenia. Z odważki o masie 0,2766 g wydzielono CO₂, który zwiększył masę askarytu o 0,1208 g. Drugą odważkę dolomitu o masie 0,8713 g rozpuszczono w kwasie solnym

i przeniesiono do kolby o objętości 250 ml. Z roztworu tego pobrano 5 ml i rozcieńczono do 100 ml, po czym fotometrycznie oznaczono stężenie wapnia, które wyniosło 38,18 $\mu\text{g/ml}$. Jaki był skład badanej próbki dolomitu? W obliczeniach przyjąć, że zanieczyszczenia nie zawierają ani CO_2 , ani wapnia.

1.35. Węglan sodu zawiera, jako zanieczyszczenie, chlorek sodu. W celu oznaczenia zawartości obu składników, odważył badanej soli o masie 0,8137 g rozpuszczono w roztworze kwasu solnego i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 ml. Z roztworu tego pobrano 5 ml i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 ml i rozcieńczono wodą do kreski. W roztworze tym stężenie sodu, oznaczone fotometrycznie, wynosiło 69,5 $\mu\text{g/ml}$. Jaki był skład procentowy badanej soli?

1.36. Odważył mieszaniny NaCl i KCl o masie 0,8917 g rozpuszczono w wodzie. Chlorki wytrącono z tego roztworu za pomocą roztworu AgNO_3 . Osad chlorku srebra miał masę 1,8121 g. Jaki był skład procentowy tej mieszaniny?

1.37. Monety srebrne są wykonywane ze stopu nazywanego srebro standardowe. Składa się on ze srebra i miedzi. W celu oznaczenia składu stopu odważył o masie 0,3184 g rozpuszczono w kwasie, miedź zredukowano do Cu(I) , po czym oba metale wytrącono w postaci rodanków (CuSCN i AgSCN), których masa wyniosła 0,4988 g. Jaki był skład procentowy badanego stopu?

1.38. Z mieszaniny BaCO_3 i SrCO_3 strącono BaSO_4 i SrSO_4 . Jaki był skład procentowy analizowanej mieszaniny soli, jeżeli masa siarczanów była o 22,24% większa od masy mieszaniny węglanów?

1.39. Jaki był skład procentowy mieszaniny CaCO_3 i SrCO_3 , jeżeli po wyprażeniu jej do CaO i SrO , jej masa zmniejszyła się o 32,24% początkowej masy próbki?

1.40. Odważył mieszaniny AgCl , AgBr i AgI o masie 1,8913 g poddano działaniu chloru, przeprowadzając ją w AgCl , po czy masa zmalała o 0,4973 g. Jaki był skład procentowy mieszaniny, jeżeli początkowa zawartość jodków wynosiła 29,73%?

2. ANALIZA WAGOWA

2.1. Mnożniki analityczne

Analiza wagowa (grawimetryczna) polega na wytrąceniu trudno rozpuszczalnego osadu związku chemicznego o ściśle zdefiniowanym składzie, w którym analit jest związany chemicznie. Aby oznaczyć masę analitu, należy przemnożyć masę wytrąconego osadu przez mnożnik analityczny (faktor analityczny, mnożnik przeliczeniowy), który określa, jaką część (ułamek) wytrąconego osadu stanowi substancja oznaczana. Mnożnik analityczny wyznacza się dzieląc masę atomową (cząsteczkową) analitu przez masę cząsteczkową związku, który się waży.

2.1.1. Przykłady

Przykład 2.1. Jaki jest mnożnik analityczny dla oznaczania Ba w postaci BaSO_4 ?

Rozwiązanie

Masy molowe Ba i BaSO_4 wynoszą:

$$M_{\text{Ba}} = 137,327 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{BaSO}_4} = 233,388 \text{ g/mol}$$

Czyli mnożnik analityczny dla oznaczania Ba w postaci BaSO_4 wynosi:

$$F = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,327}{233,388} = 0,5884$$

Przykład 2.2. Jaki jest mnożnik analityczny dla oznaczania Fe w postaci Fe_2O_3 ?

Rozwiązanie

Masy molowe Fe i Fe_2O_3 wynoszą:

$$M_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,687 \text{ g/mol}$$

Czyli mnożnik analityczny dla oznaczania Fe w postaci Fe_2O_3 wynosi:

$$F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,845}{159,687} = 0,6994$$

UWAGA! W czasie obliczania mnożników analitycznych należy zwrócić uwagę na ilość atomów analitu występujących w postaci substancji oznaczanej jak również w osadzie.

Przykład 2.3. Oznaczając bar metodą wagową strącono w postaci BaSO_4 . Ile baru było w oznaczanej próbce, jeżeli osad BaSO_4 miał masę 1,1258 g?

Rozwiązanie

Masy molowe Ba i BaSO_4 wynoszą:

$$M_{\text{Ba}} = 137,327 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{BaSO}_4} = 233,388 \text{ g/mol}$$

czyli mnożnik analityczny dla oznaczania Ba w postaci BaSO_4 wynosi:

$$F = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,327}{233,388} = 0,5884$$

Stąd masa baru wytrącona z próbki w postaci BaSO_4 wynosi:

$$m_{\text{Ba}} = m_{\text{BaSO}_4} \cdot F = 1,1258 \cdot 0,5884 = 0,6624 \text{ g}$$

Przykład 2.4. Oznaczając potas jako K_2O , wytrącono osad zawierający w cząsteczce jeden atom potasu. Jaka jest masa molowa tego związku, jeżeli mnożnik analityczny wynosi 0,3399?

Rozwiązanie

Masa molowa K_2O wynosi:

$$M_{\text{K}_2\text{O}} = 94,195 \text{ g/mol}$$

Mnożnik analityczny dla oznaczania K w postaci K_2O wynosi:

$$F = \frac{M_{\text{K}_2\text{O}}}{2M_{\text{x}}} = \frac{94,195}{2 \cdot M_{\text{x}}} = 0,3399$$

Stąd po przekształceniach obliczamy masę molową związku, który wytrącany jest w celu oznaczenia potasu:

$$M_x = \frac{M_{K_2O}}{2F} = \frac{94,195}{2 \cdot 0,3399} = 138,563 \text{ g/mol}$$

Ponieważ dane w przykładzie przygotowano dla wytrącania potasu w postaci chloranu(VII) potasu, porównajmy wynik obliczeń z masą molową $KClO_4$ obliczoną z danych tablicowych:

$$M_{KClO_4} = M_K + M_{Cl} + 4M_O = 138,547 \text{ g/mol}$$

2.1.2. Zadania

2.1. Oblicz mnożnik analityczny dla oznaczania:

- a) Sn w SnO_2
- b) Ni w dimetyloglioksymianie niklu(II) $[(C_4H_7O_2N_2)_2Ni]$
- c) SO_4^{2-} w $BaSO_4$
- d) Al w oksychinolinianie glinu $[(C_9H_6NO)_3Al]$
- e) As w As_2O_3
- f) Ca w CaC_2O_4
- g) Ca w CaO
- h) Zn w ZnO
- i) Zn w $ZnNH_4PO_4$
- j) Mg w $Mg_2P_2O_7$
- k) PO_4^{3-} w $Mg_2P_2O_7$
- l) P_2O_5 w $Mg_2P_2O_7$
- m) K w $KClO_4$
- n) PO_4^{3-} w $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$
- o) P w $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$
- p) P_2O_5 w $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$
- r) K w $K[B(C_6H_5)_4]$

2.2. Ile siarczanu(VI) zawierała próbka, jeżeli po wytrąceniu ich chlorkiem baru otrzymano 2,8431 g siarczanu(VI) baru?

2.3. Odważkę soli niklu(II) o masie 3,7392 g przeniesiono do kolby miarowej o objętości 250 ml. Z tak przygotowanego roztworu pobrano do oznaczania 25 ml i nikiel wytrącono w postaci dimetyloglioksymianu niklu(II). Ile niklu zawierała badana próbka, jeżeli osad po odsączeniu i wysuszeniu ważył 0,4107 g?

2.4. Ile żelaza zawierała badana próbka, jeżeli po wytrąceniu go w postaci $Fe(OH)_3$, odsączeniu i wyprażeniu otrzymano 0,3851 g Fe_2O_3 ?

2.2. Obliczenia uwzględniające wilgoć próbek

Oznaczając zawartość substancji w próbkach, musimy pamiętać, że często zawierają one wodę (np. jako wilgoć). W zależności od rodzaju próbek i sposobu ich przygotowywania może to być od ilości śladowych do kilkudziesięciu procent. Oznaczanie wilgoci wykonuje się w próbkach wyjściowych, po czym często próbki suszy się, i dopiero w tak przygotowanych próbkach oznacza pozostałe składniki. Chcąc znać rzeczywistą zawartość składników w próbkach, należy umieć dokonać odpowiednich przeliczeń.

2.2.1. Przykłady

Przykład 2.5. W próbce rudy zawierającej 13,49% wody oznaczono 53,54% żelaza. Ile żelaza można oznaczyć w próbce rudy po jej wysuszeniu?

Rozwiązanie

Procentowa zawartość „suchej” rudy wynosi:

$$100\% - 13,49\% = 86,51\%$$

Jeżeli ruda „wilgotna” zawierająca 86,51% „suchej” rudy zawiera 53,54% żelaza, to zawartość żelaza w rudzie całkowicie pozbawionej wilgoci można obliczyć z proporcji:

$$\begin{array}{ccc} 86,51\% & 53,54\% & \\ 100\% & x & \\ \hline \end{array}$$
$$x = \frac{100\% \cdot 53,54\%}{86,51\%} = 61,89\%$$

UWAGA! W czasie przeliczania zawartości substancji z uwzględnieniem wilgoci należy pamiętać, że zawartość analitu w próbce wysuszonej musi być zawsze większa od zawartości tego analitu w próbce wilgotnej i odwrotnie.

Przykład 2.6. W próbce węgla brunatnego oznaczono 35,15% popiołu. Po wysuszeniu w próbce tego samego węgla oznaczona zawartość popiołu wyniosła 43,52%. Jaka była procentowa zawartość wilgoci w tym węglu?

Rozwiązanie

Zawartość popiołu wynoszącą 43,52% oznaczono dla węgla „suchego”, natomiast 35,15% popiołu otrzymano z węgla „wilgotnego”. Zawartość węgla „suchego” w węglu „wilgotnym” można obliczyć z proporcji:

$$\begin{array}{rcl}
 43,52\% & 100\% \\
 35,15\% & x \\
 \hline
 x = \frac{100\% \cdot 35,15\%}{43,52\%} = 80,77\%
 \end{array}$$

Zawartość wilgoci to pozostała część węgla „wilgotnego”, czyli:

$$\%H_2O = 100\% - 80,77\% = 19,23\%$$

Przykład 2.7. Próbką mokrej masy papierniczej o masie 24,57 g, po wysuszeniu na powietrzu zmniejszyła masę do 9,25 g, i zawierała 9,49% wilgoci. Jaka była procentowa zawartość wody w wyjściowej próbce masy papierniczej?

Rozwiązanie

Jeżeli masa papiernicza po wysuszeniu zawierała 9,49% wody, to znaczy że bezwodna masa papiernicza stanowiła:

$$\% \text{ suchej masy} = 100\% - 9,49\% = 90,51\%$$

Jeżeli masa papiernicza (100%) po wysuszeniu (ale jeszcze z pewną zawartością wody) waży 9,25 g, to 90,51% tej „suchej” masy, można obliczyć z proporcji:

$$\begin{array}{rcl}
 100\% & 9,25 \text{ g} \\
 90,51\% & x \\
 \hline
 x = \frac{90,51\% \cdot 9,25 \text{ g}}{100\%} = 8,37 \text{ g}
 \end{array}$$

Jeżeli mokra masa papiernicza ważąca 24,57 g zawiera 8,37 g „suchej” masy, to zawartość wody można obliczyć z różnicy:

$$m_{H_2O} = 24,57 \text{ g} - 8,37 \text{ g} = 16,20 \text{ g}$$

Zawartość procentowa wilgoci wynosi:

$$\%H_2O = \frac{16,20 \text{ g}}{24,57 \text{ g}} 100\% = 65,93\%$$

2.2.2. Zadania

2.5. W próbce rudy zawierającej 11,58% wody oznaczono 1,67% miedzi. Ile miedzi można oznaczyć w próbce rudy po jej wysuszeniu?

2.6. Węgiel brunatny o zawartości 37,81% wilgoci wysuszono i oznaczono w nim zawartość popiołu, która wyniosła 28,34%. Ile popiołu powstanie ze spalania 1 tony węgla brunatnego przed jego wysuszeniem?

2.7. W wilgotnej próbce węgla kamiennego oznaczono zawartość popiołu, która wyniosła 19,76%. Po wysuszeniu tego węgla na powietrzu stwierdzono, że zawiera on 1,56% wilgoci i 23,47% popiołu. Jaka była początkowa zawartość wody w węglu?

2.8. Próbkę trawy o masie 5,66 g wysuszono na powietrzu do stałej masy. Tak otrzymane siano miało masę 2,35 g i zawartość wilgoci 19,73%. Ile wynosiła początkowa zawartość procentowa wody w trawie? Jaka będzie masa tej próbki po całkowitym usunięciu wody?

2.9. Przyjmuje się, że zawartość wody w świeżej bułce wynosi 30%. Ile potrzeba świeżej bułki, aby otrzymać 1 kg bułki suchej o zawartości 12% wody?

2.10. Świeże drewno zawiera 55% wody. Ile drewna o zawartości wilgoci 12% otrzyma się z 1 tony świeżego drewna?

2.11. Ruda miedzi **A** o zawartości wody 5,0% zawiera 1,20% miedzi, natomiast ruda miedzi **B** zawiera 1,07% miedzi przy zawartości wilgoci 39,5%. Która z tych rud zawiera więcej miedzi w przeliczeniu na suchą masę?

2.3. Obliczanie optymalnych warunków oznaczenia

Pierwszym etapem analizy substancji stałych jest dokonanie przygotowania odważki próbki analitycznej, której wielkość zależy od stosowanej metody analitycznej (jej czułości), zawartości analitu w próbce jak i przeprowadzanych innych operacji pośrednich. Dla próbek ciekłych należy odpowiednio dobrać objętość próbki. Należy również pamiętać o właściwym obliczeniu objętości i stężenia pozostałych roztworów stosowanych podczas wykonywania oznaczenia. W tym rozdziale przedstawiono przykładowe obliczenia prowadzące do ustalenia optymalnych warunków oznaczenia.

2.3.1. Przykłady

Przykład 2.8. Żelazo oznaczano w rudzie żelaza (hematycie) zawierającym około 70% żelaza. Ile rudy należy odważyć, aby po wytrąceniu żelaza w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$, odsączeniu osadu i wyprężeniu do Fe_2O_3 , osad miał masę 0,2 g?

Rozwiązanie

Masy molowe Fe i Fe_2O_3 wynoszą:

$$M_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,687 \text{ g/mol}$$

czyli mnożnik analityczny dla oznaczania Fe w postaci Fe_2O_3 wynosi:

$$F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,845}{159,687} = 0,6994$$

Jeżeli masa osadu Fe_2O_3 ma mieć masę 0,2 g, to masa żelaza w tym osadzie będzie wynosić:

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot F = 0,2 \cdot 0,6994 = 0,1399 \text{ g}$$

Jeżeli żelazo stanowi 70% masy hematytu, to masę hematytu zawierającą 0,1399 g żelaza obliczymy z zależności:

$$\begin{array}{ccc} 100\% & x & \\ 70\% & 0,1399 \text{ g} & \\ \hline x = \frac{100\% \cdot 0,1399 \text{ g}}{70\%} = 0,1999 \text{ g} \end{array}$$

Należy odważyć około 0,2 g rudy.

Przykład 2.9. Odważkę 2,00 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w wodzie. Jaka objętość roztworu chlorku baru jest potrzebna do całkowitego wytrącenia siarczanów(VI)? Roztwór BaCl_2 otrzymano, rozpuszczając 12,75 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w kolbie o pojemności 250 ml.

Rozwiązanie

Ilość moli chlorku baru w roztworze wytrącającym wynosi:

$$n_{\text{BaCl}_2} = \frac{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{12,75 \text{ g}}{244,263 \text{ g/mol}} = 0,05220 \text{ mol}$$

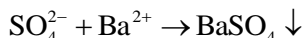
czyli stężenie tego roztworu wynosi:

$$c_{\text{BaCl}_2} = \frac{n_{\text{BaCl}_2}}{V} = \frac{0,05220 \text{ mol}}{0,25 \text{ l}} = 0,2088 \text{ mol / l}$$

Ilość moli siarczanów(VI) w odważce $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ obliczymy z zależności:

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,0 \text{ g}}{322,191 \text{ g / mol}} = 6,207 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja strącania siarczanów(VI) za pomocą roztworu chlorku baru przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Ilość moli baru potrzebna do strącenia jonów siarczanowych(VI) jest jednakowa:

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = n_{\text{SO}_4^{2-}} = 6,207 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Potrzebna objętość roztworu BaCl_2 wynosi więc:

$$V_{\text{BaCl}_2} = \frac{n_{\text{Ba}^{2+}}}{c_{\text{BaCl}_2}} = \frac{6,207 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,2088 \text{ mol / l}} = 29,73 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 29,73 \text{ ml}$$

Strącając osad, należy jednak pamiętać, że odczynnika wytrącającego musimy dodać w pewnym nadmiarze.

Przykład 2.10. Roztwór BaCl_2 sporządzono, rozpuszczając 50,000 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 1 l wody: a) Ile gramów jonów SO_4^{2-} można wytrącić za pomocą 10 ml tego roztworu? b) Ilu gramom K_2SO_4 odpowiada ta objętość? c) Ile maksymalnie gramów sodu może zawierać roztwór $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, z którego do wytrącenia jonów siarczanowych(VI) należy zużyć 25 ml roztworu BaCl_2 (przy założeniu 10% nadmiaru odczynnika wytrącającego)?

Rozwiązanie

Ilość moli chlorku baru w roztworze wytrącającym wynosi:

$$n_{\text{BaCl}_2} = \frac{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{50,000 \text{ g}}{244,263 \text{ g / mol}} = 0,2047 \text{ mol}$$

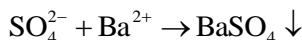
czyli stężenie molowe tego roztworu jest równe:

$$c_{\text{BaCl}_2} = \frac{n_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{0,2047 \text{ mol}}{1 \text{ l}} = 0,2047 \text{ mol / l}$$

Ad a) Ilość moli chlorku baru w 10 ml (czyli 0,01 l) roztworu wytrącającego wynosi:

$$n_{\text{BaCl}_2} = V_{\text{BaCl}_2} \cdot c_{\text{BaCl}_2} = 0,01 \text{ l} \cdot 0,2047 \text{ mol / l} = 2,047 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ reakcja wytrącania siarczanów(VI) za pomocą chlorku baru przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



ilość moli jonów siarczanowych(VI), które mogą być wytrącone za pomocą 10 ml roztworu BaCl_2 , równa jest ilości jonów baru:

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\text{BaCl}_2} = 2,047 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ masa molowa jonu siarczanowego(VI) wynosi 96,061 g/mol, masa siarczanu(VI) strąconego za pomocą 10 ml roztworu BaCl_2 jest równa:

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,047 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 96,061 \text{ g/mol} = 0,1966 \text{ g}$$

Ad b) Ilość gramów siarczanu(VI) potasu odpowiadających (możliwych do wytrącenia) 10 ml (czyli 0,01 l) roztworu wytrącającego chlorku baru obliczymy z równania:

$$m_{\text{K}_2\text{SO}_4} = n_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 2,047 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 174,242 \text{ g/mol} = 0,3567 \text{ g}$$

Ad c) W jednej pipecie o objętości 25 ml roztworu wytrącającego BaCl_2 zawarta jest następująca ilość moli chlorku baru:

$$n_{\text{BaCl}_2} = c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2} = 0,2047 \text{ mol/l} \cdot 0,025 \text{ l} = 5,118 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ wymagany jest 10% nadmiar odczynnika wytrącającego, ilość moli BaCl_2 , która znajduje się w objętości 25 ml stanowić będzie 110% ilości chlorku baru, który zostanie zużyty do wytrącenia siarczanów(VI) z roztworu siarczanu(VI) sodu. Obliczymy to z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 100\% & & x \\ 110\% & 5,118 \cdot 10^{-3} \text{ mol} & \\ \hline x = \frac{100\% \cdot 5,118 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{110\%} & = & 4,653 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{array}$$

Ponieważ w reakcji wytrącania siarczanów(VI) za pomocą chlorku baru 1 mol anionów siarczanowych(VI) reaguje z jednym molem kationów baru, obliczona ilość moli BaCl_2 będzie równa ilości moli $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a ilość moli sodu dwukrotnie większa. Masa sodu, jaką może maksymalnie zawierać roztwór, będzie równa:

$$m_{\text{Na}} = n_{\text{BaCl}_2} \cdot 2 \cdot M_{\text{Na}} = 4,653 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 2 \cdot 22,990 \text{ g/mol} = 0,2139 \text{ g}$$

2.3.2. Zadania

2.12. Żelazo oznaczano w rudzie żelaza (magnetycie) zawierającym od 60% do 72% czystego żelaza. Ile rudy należy odważyć, aby po przeprowadzeniu całego żelaza do Fe(III) , jego wytrąceniu w postaci Fe(OH)_3 , odsączeniu osadu i wyprażeniu do Fe_2O_3 osad miał masę około 0,4 g?

2.13. Ile ml kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/l potrzeba do wytrącenia w postaci BaSO_4 1,0 g jonów baru?

2.14. Oznaczanie żelaza w postaci tlenku (Fe_2O_3) przeprowadza się, wytrącając z roztworu zawierającego jony Fe^{3+} wodorotlenek żelaza(III) za pomocą wody amoniakalnej, a następnie prażąc odsączony osad. Roztwór wytrącający miał gęstość 0,954 g/ml i zawierał 11,60% amoniaku. **a)** Ile jonów żelaza(III) można maksymalnie strącić 15,0 ml tego roztworu? **b)** Ile gramów Fe_2O_3 otrzyma się po wyprażeniu strąconego wodorotlenku?

2.15. Siarczany(VI) oznaczano w mieszaninie stałych soli: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4 , wytrącając je za pomocą roztworu BaCl_2 . Ile potrzeba 5% roztworu chlorku baru, aby mieć pewność, że wytrąci się całkowicie siarczany(VI) w roztworze uzyskanym z rozpuszczenia odważki mieszaniny siarczanów(VI) o masie 1,000 g? Gęstość roztworu BaCl_2 wynosi 1 g/ml.

2.16. Jony glinu strącono z roztworu za pomocą roztworu amoniaku o stężeniu 5% (gęstość 0,977 g/ml). Ile potrzeba ml roztworu amoniaku, aby całkowicie strącić jony glinu powstałe z rozpuszczenia 5 g alunu glinowo-potasowego ($\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)?

2.17. Ołów może być oznaczany wagowo jako chromian(VI) ołowiu(II) (PbCrO_4), po wytrąceniu za pomocą roztworu dichromianu(VI) potasu. Ile należy odważyć stałego $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aby otrzymać 1 l roztworu, którego 1 ml może wytrącić 0,15 g ołowiu?

2.18. Magnez może być wytrącany z roztworu za pomocą $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ jako MgHPO_4 , który następnie praży się do $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ile magnezu może być maksymalnie w badanym roztworze, jeżeli wytrącamy go za pomocą 10 ml 20% roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. W obliczeniach założyć trzykrotny nadmiar odczynnika wytrącającego oraz pominąć gęstość roztworów.

2.19. Oznaczanie zawartości siarczanów(VI) w pewnej soli wykonano metodą wagową. Spodziewana procentowa zawartość SO_4^{2-} wynosi 55% wagowych. Do oznaczenia odważa się 0,4 g badanej soli. Jakie powinno być stężenie roztworu BaCl_2 , aby do wytrącenia siarczanów(VI) wystarczyło 10 ml odczynnika wytrącającego. Założyć 20% nadmiar odczynnika.

2.20. Bar oznaczano wagowo po strąceniu go w postaci BaSO_4 . Jaka objętość kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/l jest potrzebna, aby całkowicie strącić bar z próbki $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o masie 0,5 g? Założyć dwukrotny nadmiar odczynnika.

2.4. Obliczanie odważek racjonalnych

Przygotowywanie odważek substancji do analizy może być przyczyną wielu błędów analitycznych. Aby zmniejszyć ryzyko pomyłki i ułatwić obliczanie wyników, można stosować odważkę racjonalną. Masa odważki racjonalnej jest liczbowo równa mnożnikowi analitycznemu (lub jego wielokrotnością).

2.4.1. Przykłady

Przykład 2.11. Cynk w mosiądzu oznaczano w postaci ZnNH_4PO_4 . Jaka powinna być odważka racjonalna mosiądzu, aby 0,1 g ZnNH_4PO_4 odpowiadało 5% zawartości cynku w mosiądzu?

Rozwiązanie

Mnożnik analityczny podczas oznaczania cynku w postaci ZnNH_4PO_4 obliczamy ze wzoru:

$$F = \frac{M_{\text{Zn}}}{M_{\text{ZnNH}_4\text{PO}_4}} = \frac{65,38 \text{ g/mol}}{178,389 \text{ g/mol}} = 0,3665$$

Zależność między procentową zawartością cynku, masą odważki i masą osadu określa wzór:

$$\% \text{ Zn} = \frac{m_{\text{osadu}} \cdot F}{m_{\text{odważki}}} \cdot 100\%$$

gdzie F – mnożnik analityczny oznaczania cynku jako ZnNH_4PO_4 .

Przekształcając powyższy wzór, możemy obliczyć, jaką masę powinna mieć odważka próbki, przy założonej masie osadu i odpowiadającej jej procentowej zawartości cynku w mosiądzu.

$$m_{\text{odważki}} = \frac{m_{\text{osadu}} \cdot F}{\% \text{ Zn}} \cdot 100\%$$

a po podstawieniu danych:

$$m_{\text{odważki}} = \frac{0,1 \text{ g} \cdot 0,3665}{5\%} \cdot 100\% = 0,733 \text{ g}$$

Odważka mosiądzu powinna ważyć 0,733 g, aby 0,1 g osadu ZnNH_4PO_4 odpowiadało 5% zawartości cynku.

Przykład 2.12. Krzem oznaczano w żelazie przeprowadzając go w SiO_2 . Jaka powinna być odważka racjonalna żelaza, aby 0,2 g SiO_2 odpowiadało 1% zawartości krzemu w stali?

Rozwiązanie

Mnożnik analityczny podczas oznaczania krzemu w postaci SiO_2 obliczamy ze wzoru:

$$F = \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{28,086 \text{ g/mol}}{60,084 \text{ g/mol}} = 0,4674$$

Zależność między procentową zawartością krzemu, masą odważki i masą osadu określa wzór:

$$\% \text{ Si} = \frac{m_{\text{osadu}} \cdot F}{m_{\text{odważki}}} \cdot 100\%$$

gdzie F – mnożnik analityczny oznaczania krzemu jako SiO_2 .

Przekształcając powyższy wzór, możemy obliczyć jaką masę powinna mieć odważka próbki, przy założonej masie osadu i odpowiadającej jej procentowej zawartości krzemu w żelazie.

$$m_{\text{odważki}} = \frac{m_{\text{osadu}} \cdot F}{\% \text{ Si}} \cdot 100\%$$

a po podstawieniu danych:

$$m_{\text{odważki}} = \frac{0,2 \text{ g} \cdot 0,4674}{1\%} \cdot 100\% = 9,34 \text{ g}$$

Odważka żelaza powinna ważyć 9,34 g, aby 0,2 g osadu SiO_2 odpowiadało 1% zawartości krzemu.

2.4.2. Zadania

2.21. Ołów w mosiądzu oznaczano wagowo po strąceniu PbSO_4 . Jaka powinna być odważka racjonalna mosiądzu, aby 0,1 g PbSO_4 odpowiadało 0,5% zawartości ołowiu w mosiądzu?

2.22. Podczas oznaczania żelaza w dolomicie, po rozpuszczeniu próbki, wytrącono $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który następnie wyprażono do Fe_2O_3 . Ile dolomitu należy odważyć, aby 0,01 g Fe_2O_3 odpowiadała 0,1% zawartości żelaza w dolomicie?

2.23. Zawartość siarki w pirycie (FeS_2) oznaczono w ten sposób, że próbkę badanego minerału rozkładano i wytrącano BaSO_4 . Jaka powinna być odważka racjonalna, aby 0,1 g BaSO_4 odpowiadało 10% zawartości siarki w pirycie?

2.24. Ile dolomitu należy odważyć, aby podczas oznaczania w nim magnezu, 0,1 g osadu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ odpowiadała 1% zawartości magnezu w dolomicie. Podczas oznaczenia magnez strącano jako MgNH_4PO_4 , który następnie prażono do $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2.25. Podczas oznaczania magnezu w dolomicie, magnez strącano jako MgNH_4PO_4 , który następnie prażono do $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Jaka powinna być odważka racjonalna dolomitu, aby podczas oznaczania w nim magnezu jako MgO , 0,1 g osadu $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ odpowiadało 2% zawartości MgO w dolomicie?

2.26. Zawartość H_2SO_4 w technicznym kwasie solnym oznaczono strącając BaSO_4 . Jaką objętość technicznego kwasu solnego (36,0% HCl , $d = 1,18 \text{ g/ml}$) należy odmierzyć, aby 0,1 g BaSO_4 odpowiadało 0,1% zawartości: a) kwasu siarkowego(VI), b) siarczanów(VI).

2.5. Obliczanie wyników analizy

Obliczanie wyników analizy jest ostatnim etapem wykonywania oznaczenia. Możemy obliczyć masę oznaczanej substancji, znając masę wytrąconego osadu, mnożnik analityczny oraz objętości roztworów. Jeżeli analit był oznaczany w materiale złożonym, to znając odważkę (lub objętość) badanej próbki, możemy obliczyć jego zawartość procentową.

2.5.1. Przykłady

Przykład 2.13. Żelazo oznaczano w rudzie żelaza. Odważkę rudy o masie 0,3823 g rozpuszczono w kwasie. Z roztworu tego wytrącono $\text{Fe}(\text{OH})_3$ za pomocą amoniaku. Osad odsączono i wyprażono. Jaka była zawartość żelaza w rudzie, jeżeli masa Fe_2O_3 wynosiła 0,3711 g?

Rozwiązanie

Masy molowe Fe i Fe_2O_3 wynoszą:

$$M_{\text{Fe}} = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,687 \text{ g/mol}$$

czyli mnożnik analityczny dla oznaczania Fe w postaci Fe_2O_3 wynosi:

$$F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,845 \text{ g/mol}}{159,687 \text{ g/mol}} = 0,6994$$

Jeżeli masa osadu Fe_2O_3 wynosiła 0,3711 g, to masa żelaza w tym osadzie będzie wynosić:

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot F = 0,3711 \text{ g} \cdot 0,6994 = 0,2595 \text{ g}$$

Jednocześnie jest to masa żelaza w próbce rudy o masie 0,3823 g. Procentową zawartość żelaza obliczymy z zależności:

$$\begin{array}{rcl} 100\% & 0,3711\text{g} & \\ x & 0,2595 \text{ g} & \\ \hline \end{array}$$

$$x = \frac{100\% \cdot 0,2595 \text{ g}}{0,3711 \text{ g}} = 69,93\%$$

Zawartość żelaza w rudzie wynosi 69,93%.

Przykład 2.14. Bar oznaczano wagowo, strącając go w postaci siarczanu(VI). Z kolby o objętości 200 ml pobrano 3 porcje po 25 ml roztworu. Masa wydzielonego osadu wynosiła kolejno: 0,6162 g, 0,6167 g oraz 0,6169 g. Ile baru było w kolbie?

Rozwiązanie

Masy molowe Ba i BaSO_4 wynoszą:

$$M_{\text{Ba}} = 137,327 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{BaSO}_4} = 233,388 \text{ g/mol}$$

czyli mnożnik analityczny dla oznaczania Ba w postaci BaSO_4 wynosi:

$$F = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,327 \text{ g/mol}}{233,388 \text{ g/mol}} = 0,5884$$

Wykonano trzy równoległe oznaczenia, czyli do dalszych obliczeń wyliczymy wartość średnią:

$$\bar{m}_{\text{BaSO}_4} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = \frac{0,6162 \text{ g} + 0,6167 \text{ g} + 0,6169 \text{ g}}{3} = 0,6166 \text{ g}$$

Masa baru wynosi:

$$m_{\text{Ba}} = m_{\text{BaSO}_4} \cdot F = 0,6166 \text{ g} \cdot 0,5884 = 0,3628 \text{ g}$$

Współmierność kolby do pipety obliczymy, dzieląc objętość kolby przez objętość pipety (określa ona, ile razy w kolbie było więcej analitu w stosunku do oznaczonego w pojedynczej analizie):

$$W = \frac{V_{\text{kolba}}}{V_{\text{pipeta}}} = \frac{200 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 8$$

Ostatecznie zawartość baru w całej kolbie była równa:

$$m'_{\text{Ba}} = m_{\text{Ba}} \cdot W = 0,3628 \text{ g} \cdot 8 = 2,9024 \text{ g}$$

W kolbie było 2,9024 g baru.

Przykład 2.15. W odważce dolomitu o masie 1,6732 g oznaczano magnez, który po strąceniu jako MgNH_4PO_4 i wyprażeniu do $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ miał masę 1,0196 g. Jaka była zawartość MgO w tym dolomicie?

Rozwiązanie

Masy molowe MgO i $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wynoszą:

$$M_{\text{MgO}} = 40,304 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 222,551 \text{ g/mol}$$

czyli mnożnik analityczny dla oznaczania MgO w postaci $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wynosi:

$$F = \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \cdot 40,304 \text{ g/mol}}{222,551 \text{ g/mol}} = 0,3622$$

Masa tlenu magnezu wynosi:

$$m_{\text{MgO}} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot F = 1,0196 \text{ g} \cdot 0,3622 = 0,3693 \text{ g}$$

Procentowa zawartość magnezu (jako MgO) w próbce dolomitu wynosi:

$$\% \text{MgO} = \frac{m_{\text{MgO}}}{m_{\text{odważka}}} \cdot 100\% = \frac{0,3693 \text{ g}}{1,6732 \text{ g}} \cdot 100\% = 22,07\%$$

Dolomit zawierał 22,07% MgO.

2.5.2. Zadania

2.27. Cynk w mosiądzu oznaczano grawimetrycznie. Po rozpuszczeniu próbki o masie 0,4792 g wytrącono z niej cynk w postaci $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po wysuszeniu w temperaturze 110°C osad ZnNH_4PO_4 miał masę 0,3918 g. Jaka była zawartość procentowa cynku w mosiądzu?

2.28. Ołów w odważce mosiądzu o masie 1,5399 g oznaczano grawimetrycznie. Ołów, strącony jako PbSO_4 , miał masę 0,0676 g. Jaka była procentowa zawartość ołowiu w mosiądzu?

2.29. Próbką pirytu FeS_2 o masie 0,2813 g zawiera zanieczyszczenia, które nie zawierają siarki. Z próbki po jej rozłożeniu wytrącono 0,8972 g BaSO_4 . Jaka jest procentowa zawartość zanieczyszczeń w badanej próbce pirytu?

2.30. Żelazo oznaczano w dolomicie. W tym celu próbkę dolomitu o masie 35,3750 g rozpuszczono i z roztworu wytrącono $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który następnie wyprażono. Masa otrzymanego Fe_2O_3 wynosiła 0,1214 g. Ile żelaza zawierał dolomit?

2.31. Kreda zawiera domieszkę krzemionki. Jaka jest zawartość zanieczyszczeń, jeżeli po wyprażeniu CaCO_3 do CaO masa próbki zmniejszyła się z 1,0864 g do 0,6312 g?

2.32. Analizując próbkę wapienia stwierdzono, że zawiera on 91,3% CaCO_3 , 3,3% MgCO_3 , 1,1% Fe_2O_3 , 0,5% Al_2O_3 , 3,4% SiO_2 . Resztę stanowiła woda. Jaki będzie skład wapna palonego otrzymanego z tego wapienia?

2.33. Ile KBr zawierała próbka o masie 0,3418 g, jeżeli po dodaniu nadmiaru AgNO_3 otrzymano 0,4154 g AgBr ?

2.34. Dolomit to mieszanina węglanu wapnia i węglanu magnezu. Podczas analizy dolomitu stwierdzono, że zawiera on 30,59% CaO i 20,02% MgO . Jaka jest w nim zawartość CaCO_3 , MgCO_3 i węglanów CO_3^{2-} ?

2.35. Mieszaninę KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 o masie 0,6473 g rozpuszczono w wodzie, a następnie wytrącono $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Osad po odsączeniu wyprażono i otrzymano 0,5179 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Jaki był skład analizowanej mieszaniny?

2.36. Próbkę wapienia analizowano na zawartość wapnia. Odważkę o masie 0,9731 g roztopiono, a następnie wytrącono $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **a)** Jaka będzie masa osadu, jeżeli w próbce było 35,6% wapnia? Jaka jest zawartość w tej próbce? **b)** CaCO_3 i **c)** CaO ?

2.37. Glin oznaczano wagowo po wytrąceniu go z 8-hydroksychinoliną. Jaka była procentowa zawartość glinu w próbce o masie 1,1124 g, jeżeli otrzymano 0,3458 g oksynianu glinu $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$?

2.38. Mieszanina soli sodu i litu była zanieczyszczona chlorkiem potasu. Jaka była zawartość KCl , jeżeli 2,3914 g mieszaniny soli rozpuszczono w 100 ml wody i strącono potas tetrafenyloboranem sodowym, a otrzymany osad

rozpuszczono i ponownie wytrącono tetrafenyloboran potasu o składzie $K[B(C_6H_5)_4]$? Po wysuszeniu otrzymano 0,1544 g osadu.

2.39. Mieszaninę NaCl i KCl o masie 0,250 g rozpuszczono w 100 ml wody, po czym dodano kwas chlorowy(VII). Wytrącony $KClO_4$ odsączono i wysuszono. Masa wyniosła 0,1785 g. Jaki był skład analizowanej mieszaniny w: a) gramach, b) % masowych?

2.40. Nikiel oznaczano wagowo w stali z dimetyloglioksymem. Z próbki stali o masie 1,4812 g otrzymano 0,1534 g dimetyloglioksymianu niklu o wzorze $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$. Jaka była zawartość niklu w analizowanej stali?

2.41. Fosfor oznaczono w stali metodą analizy wagowej. Próbkę stali o masie 1,9531 g rozpuszczono w kwasach. Z roztworu molibdenianem(VI) amonu wytrącono osad molibdenofosforanu(V) amonowego $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$. Jaka była procentowa zawartość fosforu w stali, jeżeli bezwodny osad molibdenofosforanu(V) amonowego, wysuszony w $120^\circ C$, miał masę 0,1315 g?

2.42. Jaką odważkę stali o zawartości fosforu wynoszącej 0,1% należy odważyć, aby w wagowej metodzie oznaczania fosforu w postaci molibdenofosforanu(V) amonowego otrzymać, po wyprażeniu w temp. $400-500^\circ C$ 0,1 g $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$?

2.43. Z roztworu $ZnCl_2$ strącono cynk w postaci $ZnNH_4PO_4$, który wyprażony do $Zn_2P_2O_7$ ważył 0,2143 g. Ile ważyłby AgCl strącony z tej samej próbki?

2.44. Pewna substancja zawiera około 1% baru. Ile tej substancji należy odważyć, żeby po oznaczeniu baru w postaci $BaSO_4$ masa osadu wynosiła około 0,3 g?

3. ANALIZA MIARECZKOWA

Analiza miareczkowa (objętościowa) polega na wyznaczeniu objętości roztworu o znanym stężeniu (titranta), który zużyty został w reakcji z substancją oznaczaną lub inną substancją, która ilościowo odpowiada substancji oznaczanej. W zależności od typu reakcji analizę miareczkową dzieli się na alkacymetrię (reakcje zobojętniania), redoksymetrię, kompleksometrię czy analizę wytrąceniową. Koniec miareczkowania, który powinien odpowiadać końcowi reakcji, nazywa się punktem końcowym miareczkowania i wyznacza się go za pomocą wskaźników lub wykorzystując zabarwienie jednego z roztworów używanych w danym oznaczeniu (np. zabarwienie roztworu titranta). Stężenie roztworu titranta wyznacza się, z reguły miareczkując odważkę substancji wzorcowej o znanym składzie.

W analizie miareczkowej zakłada się stechiometryczny przebieg wszystkich stosowanych reakcji chemicznych.

Stosuje się trzy typy miareczkowania: bezpośrednie, odwrotne i podstawieniowe. W miareczkowaniu bezpośrednim titrant reaguje bezpośrednio z substancją oznaczaną.

W miareczkowaniu odwrotnym podaje się nadmiar substancji o znanym stężeniu, która reaguje z substancją oznaczaną. Następnie odmiareczkowuje się ten nadmiar.

W miareczkowaniu podstawieniowym dodaje się substancję trzecią, która reaguje ilościowo z substancją oznaczaną, tworząc nowy związek, który może być odmiareczkowany przy użyciu titranta.

Miareczkowania podstawieniowe i odwrotne są stosowane w sytuacji, gdy titrant reaguje z substancją oznaczaną wolno, nie reaguje ilościowo lub reakcja nie zachodzi.

3.1. Alkacymetria

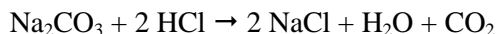
Alkacymetria wykorzystuje reakcje zobojętniania. Stosuje się ją do oznaczania substancji o charakterze kwasów lub zasad. Jako titranty są wykorzystywane substancje o przeciwnym charakterze do substancji oznaczanej.

3.1.1. Przykłady

Przykład 3.1. Kwas solny mianowano, miareczkując wobec oranżu metylowego odważki węglanu sodu kolejno o masach: 0,2145 g; 0,1813 g i 0,2009 g. Jakie było stężenie kwasu, jeżeli zużyto odpowiednio: 19,30; 16,30 i 18,00 ml kwasu?

Rozwiązanie

W czasie mianowania zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Masa molowa węglanu sodu wynosi:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105,988 \text{ g/mol}$$

Ilość moli węglanu sodu w poszczególnych odważkach wynosi:

$$n'_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m'}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0,2145 \text{ g}}{105,988 \text{ g/mol}} = 2,024 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n''_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m''}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0,1813 \text{ g}}{105,988 \text{ g/mol}} = 1,711 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n'''_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m'''}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{0,2009 \text{ g}}{105,988 \text{ g/mol}} = 1,895 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ na każdą cząsteczkę Na_2CO_3 potrzeba dwóch cząsteczek kwasu solnego (patrz reakcja chemiczna powyżej), ilość moli kwasu solnego zużyta na zmiareczkowanie odważek sody wynosi:

$$n'_{\text{HCl}} = 2 \cdot n'_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 2,024 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,048 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n''_{\text{HCl}} = 2 \cdot n''_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 1,711 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,422 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n'''_{\text{HCl}} = 2 \cdot n'''_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 1,895 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,790 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

W poszczególnych oznaczeniach stwierdzono, że kwas solny ma następujące stężenie:

$$c'_{\text{HCl}} = \frac{n'_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{4,048 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{19,30 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,2097 \text{ mol/l}$$

$$c''_{\text{HCl}} = \frac{n''_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{3,422 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{16,30 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,2099 \text{ mol/l}$$

$$c'''_{\text{HCl}} = \frac{n'''_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{3,790 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{18,00 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,2106 \text{ mol/l}$$

Miano kwasu jest średnią z trzech oznaczeń (nie różniących się znacznie między sobą):

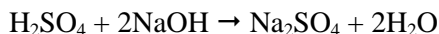
$$c_{\text{HCl}} = \frac{c'_{\text{HCl}} + c''_{\text{HCl}} + c'''_{\text{HCl}}}{3} = \frac{0,2097 + 0,2099 + 0,2106}{3} = 0,2101 \text{ mol/l}$$

Kwas solny miał miano 0,2101 mol/l.

Przykład 3.2. Ile roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/l potrzeba na zobojętnienie 5 ml kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,35 mol/l?

Rozwiązanie

W czasie zobojętniania zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Ilość moli kwasu siarkowego(VI), która znajduje się w 5 ml wynosi:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c \cdot V = 0,35 \text{ mol/l} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Uwzględniając stechiometrię reakcji, ilość moli NaOH potrzebna do zobojętnienia kwasu siarkowego(VI) będzie dwa razy większa:

$$n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ostatecznie wyliczamy ilość NaOH, która będzie potrzebna do zobojętnienia kwasu siarkowego(VI):

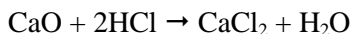
$$V = \frac{n}{c} = \frac{3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol/l}} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 35 \text{ ml}$$

Na zobojętnienie 5 ml kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,35 mol/l potrzeba będzie 35 ml NaOH o stężeniu 0,1 mol/l.

Przykład 3.3. Próbkę wapna palonego o masie 0,3814 g zadano 20 ml kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l. Ile % CaO zawierało wapno palone, jeżeli na odmiareczkowanie nadmiaru kwasu zużyto 13,5 ml roztworu NaOH o stężeniu 0,5 mol/l?

Rozwiązanie

Reakcja chemiczna zachodząca w czasie dodania do wapna palonego kwasu solnego przebiega według schematu:



Ilość kwasu solnego dodana do wapna wynosiła:

$$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol/l} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość NaOH zużyta do odmiareczkowania nadmiaru kwasu solnego (tzw. miareczkowanie odwrotne) wynosiła:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ mol/l} \cdot 13,5 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość kwasu solnego, zużytego na reakcję z tlenkiem wapnia wynosiła:

$$n'_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 13,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość CaO, która przereagowała z kwasem solnym wynosiła:

$$n_{\text{CaO}} = \frac{n'_{\text{HCl}}}{2} = \frac{13,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 6,625 \text{ mol}$$

Odpowiada to masie tlenu wapnia:

$$m_{\text{CaO}} = n_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{CaO}} = 6,625 \text{ mol} \cdot 56,077 \text{ g/mol} = 0,3715 \text{ g}$$

A procentowa zawartość CaO w wapnie palonym wynosiła:

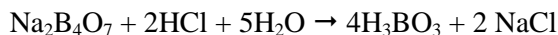
$$\% \text{CaO} = \frac{m_{\text{CaO}}}{m} \cdot 100\% = \frac{0,3715 \text{ g}}{0,3814 \text{ g}} \cdot 100\% = 97,4\%$$

Wapno palone zawierało 97,4% tlenu wapnia.

Przykład 3.4. Stężenie kwasu solnego ustalono w oparciu o miareczkowanie boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Jakie było stężenie kwasu solnego, którego zużyto 20,1 ml na miareczkowanie odważki boraksu o masie 0,3544 g?

Rozwiązanie

W czasie mianowania zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Masa molowa $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wynosi 381,367 g/mol.

Ilość moli boraksu, którą odważono wynosi:

$$n_{\text{boraks}} = \frac{m}{M} = \frac{0,3544 \text{ g}}{381,367 \text{ g/mol}} = 0,9292 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

uwzględniając stechiometrię reakcji boraksu z kwasem solnym:

$$n_{\text{HCl}} = 2 \cdot n_{\text{boraks}} = 2 \cdot 0,9292 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,8584 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

możemy teraz obliczyć stężenie kwasu solnego:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} = \frac{1,8584 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{20,1 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,9246 \text{ mol/l}$$

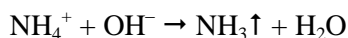
Stężenie kwasu solnego wynosiło 0,9246 mol/l.

Przykład 3.5. Mieszaninę $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i Na_2SO_4 oznaczano metodą Kjeldahla. Do odważki mieszaniny siarczanów(VI) o masie 0,8151 g dodano nadmiar NaOH. Wydzielony amoniak oddestylowano do odbieralnika, który zawierał 50 ml

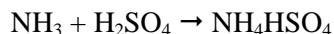
kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1 mol/l. Nadmiar H_2SO_4 odmiareczkowano roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l, na co zużyto 15,65 ml roztworu titranta. Jaki był skład badanej mieszaniny siarczanów(VI)?

Rozwiązanie

W czasie oznaczania metodą Kjeldahla najpierw następuje przeprowadzenie azotu w jon amonowy. Dla substancji organicznych tym etapem jest mineralizacja. W naszym przypadku nie musimy przeprowadzać mineralizacji, bo azot już jest w postaci jonu amonowego. Następnie dodaje się nadmiar silnej zasady (np. NaOH). Powoduje to wydzielenie się gazowego amoniaku zgodnie z równaniem reakcji:



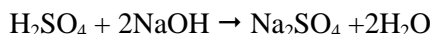
Oczywiście wykonuje się to w szczelnej aparaturze, aby uniknąć strat gazowego amoniaku. Aparatura przypomina sprzęt do destylacji lub destylacji z parą wodną. Na końcu aparatury znajduje się odbieralnik, w którym umieszcza się roztwór absorbujący amoniak. Stosuje się dwa rodzaje roztworów absorbujących: mocny kwas (siarkowy(VI) lub solny) lub roztwór kwasu borowego. W przypadku, gdy absorbowano amoniak w mocnym kwasie, jego nadmiar odmiareczkuje się mocną zasadą (np. NaOH). Poniżej przedstawiono równania reakcji w przypadku absorpcji w kwasie siarkowym(VI):



Przy większej ilości amoniaku reakcja może przebiegać dalej:



Reakcja odmiareczkowania nadmiaru kwasu siarkowego(VI) przebiega według równania:



Należy przy obliczeniach zwrócić uwagę na stechiometrię tych reakcji.

W przypadku absorpcji amoniaku w kwasie borowym, tworzy się układ buforowy kwas borowy-boran, który zmienia barwę wskaźnika alkacymetrycznego. Odmiareczkowanie zaabsorbowanego amoniaku wykonuje się kwasem solnym. Stechiometria tej reakcji jest 1:1 względem amoniaku i kwasu solnego.

Wróćmy do naszego oznaczenia.

Ilość NaOH zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru kwasu siarkowego(VI) wynosiła:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 15,65 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 1,565 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Odpowiada to nadmiarowi kwasu siarkowego(VI) zgodnie z zależnością:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = \frac{1,565 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 0,7825 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Początkowa ilość kwasu siarkowego(VI) wprowadzona do odbieralnika wynosiła:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol} / 1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość kwasu siarkowego(VI), która została zużyta na zaabsorbowanie amoniaku równa jest:

$$n''_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - n'_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$n''_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,7825 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,2175 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Uwzględniając wcześniejsze równania reakcji, odpowiada to ilości amoniaku zgodnie z zależnością:

$$n_{\text{NH}_3} = 2 \cdot n''_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 4,2175 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8,435 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ z jednej cząsteczki siarczanu(VI) amonu powstają dwie cząsteczki amoniaku, ilość siarczanu(VI) amonu jest równa:

$$n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{8,435 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 4,2175 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ masa molowa siarczanu(VI) amonu wynosi 132,139 g/mol, to masa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ jest równa:

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 4,2175 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 132,139 \text{ g} / \text{mol} = 0,5573 \text{ g}$$

Mieszanina składa się tylko z siarczanu(VI) amonu i siarczanu(VI) sodu, czyli masa Na_2SO_4 będzie wynosiła:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m - m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,8151 \text{ g} - 0,5573 \text{ g} = 0,2578 \text{ g}$$

Zawartość procentową obu składników możemy wyliczyć z zależności:

$$\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \frac{0,5573 \text{ g}}{0,8151 \text{ g}} \cdot 100\% = 68,37\%$$

$$\%\text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{0,2578 \text{ g}}{0,8151 \text{ g}} \cdot 100\% = 31,63\%$$

Badana mieszanina siarczanów zawierała 68,37% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i 31,63% Na_2SO_4 .

3.1.2. Zadania

3.1. Kwas solny mianowano, miareczkując odważki sody o masach: 0,1648 g; 0,1945 g i 0,1749 g. Jakie było stężenie kwasu, jeżeli do zmiany barwy oranżu metylowego zużyto odpowiednio 25,90 ml; 30,50 ml i 27,50 ml?

3.2. Miano roztworu NaOH ustalono w oparciu o miareczkowanie odważek wodoroftalanu potasu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$. Jakie było stężenie NaOH, jeżeli na miareczkowanie odważek wodoroftalanu potasu o masach 0,3581 g; 0,3875 g i 0,3605 g zużyto odpowiednio: 15,95 ml; 17,25 ml i 16,05 ml?

3.3. Roztwór NaOH mianowano na odważki kwasu szczawiowego o wzorze $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jakie było miano roztworu NaOH, jeżeli na miareczkowanie odważek kwasu szczawiowego o masach: 0,2145 g; 0,2445 g i 0,2839 g zużyto kolejno: 17,0 ml; 19,4 ml i 22,5 ml?

3.4. NaOH mianowano na mianowany roztwór HCl o stężeniu 0,1054 mol/l. Na zmiareczkowanie trzech porcji kwasu o objętości po 25 ml zużyto kolejno: 23,25 ml; 23,20 ml i 23,25 ml. Jakie było miano roztworu NaOH?

3.5. W szczelnym naczynku wagowym umieszczono około 5 ml wody i zważono. Odczytana masa wyniosła 25,0118 g. Po dodaniu około 1g badanego kwasu octowego masa naczynka wzrosła do 26,1089 g. Zawartość naczynka przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 ml i dopełniono wodą do kreski. Z kolby tej, po dokładnym wymieszaniu zawartości, pobrano pipetą 3 porcje po 25 ml roztworu. Na odmiareczkowanie ich, do pojawienia się różowego zabarwienia fenoloftaleiny, zużyto kolejno: 13,50 ml; 13,45 ml i 13,55 ml roztworu NaOH o stężeniu 0,1082 mol/l. Jaka była procentowa zawartość badanego kwasu octowego?

3.6. Kwas solny mianowano na odważki boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Odważono kolejno 0,6998 g, 0,7145 g i 0,6591 g boraksu. Na miareczkowanie ich zużyto odpowiednio: 18,30 ml; 18,75 ml i 17,30 ml mianowanego kwasu. Jakie było stężenie kwasu solnego?

3.7. Zawartość boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) w preparacie technicznym oznaczano, miareczkując go kwasem solnym o stężeniu 0,1085 mol/l. Jaka była procentowa zawartość boraksu, jeżeli na całkowite odmiareczkowanie odważki o masie 0,4985 g zużyto 23,55 ml kwasu?

3.8. Do próbki zawierającej kwas siarkowy(VI) dodano 25 ml roztworu NaOH o stężeniu 0,2 mol/l. Nadmiar NaOH odmiareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,1 mol/l, zużywając na to 15,37 ml kwasu. Ile kwasu siarkowego(VI) było w badanej próbce?

3.9. Ile ml roztworu NaOH o stężeniu 0,15 mol/l potrzeba, aby zobojętnić 40 ml roztworu H_2SO_4 o stężeniu 0,085 mol/l?

3.10. W celu oznaczenia zawartości węglanów w wodzie (twardość węglanowa wody), próbkę badanej wody o objętości 100 ml miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,0648 mol/l do zmiany barwy oranżu metylowego z żółtej na cebulkową. Jaka była twardość węglanowa próbki, jeżeli zużyto 9,85 ml kwasu? Twardość wody wyrazić w stopniach niemieckich ($1^\circ\text{d} = 10 \text{ mg CaO w } 1 \text{ l wody}$).

3.11. W celu oznaczenia zawartości węglanów w próbce kredy odważkę o masie 0,1373 g miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,1054 mol/l. Do zmiany barwy oranżu metylowego zużyto 24,65 ml: a) Jaka była zawartość węglanów w kredzie? b) Jaka była zawartość zanieczyszczeń, przy założeniu, że kreda zawierała tylko CaCO_3 i zanieczyszczenia obojętne?

3.12. Mieszaninę Na_2CO_3 i K_2CO_3 oznaczano, miareczkując kwasem solnym o stężeniu 0,2 mol/l. Na zmiareczkowanie odważki mieszaniny o masie 0,3982 g, do zmiany barwy oranżu metylowego, zużyto 32,10 ml kwasu. Jaki był skład procentowy mieszaniny?

3.13. Do próbki soli amonowej o masie 0,3415 g dodano nadmiar wodorotlenku sodu. Uwolniony NH_3 oddestylowano do 100 ml roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/l. Po skończonym oznaczeniu odbieralnik odmiareczkowano 24,15 ml roztworu NaOH o stężeniu 0,11 mol/l. Jaka była procentowa zawartość jonów amonowych (NH_4^+) w badanym preparacie?

3.14. Próbkę zawierającą mocznik $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ o masie 0,7014 g zmineralizowano, przekształcając go w NH_4HSO_4 . Do próbki wprowadzono nadmiar NaOH. Uwolniony NH_3 oddestylowano do odbieralnika zawierającego 50 ml H_2SO_4 o stężeniu 0,25 mol/l. Nadmiar kwasu w odbieralniku odmiareczkowano roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l, zużywając 23,65 ml. Jaka była procentowa zawartość mocznika w badanej próbce?

3.15. Azot oznaczano w materiale roślinnym. Odważkę badanej próbki o masie 1,4875 g zmineralizowano. Otrzymane jony amonowe oddestylowano do odbieralnika zawierającego 50 ml 4% roztworu kwasu borowego H_3BO_3 . Do odmiareczkowania amoniaku zużyto 18,7 ml kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/l. Jaka była procentowa zawartość azotu w badanej próbce?

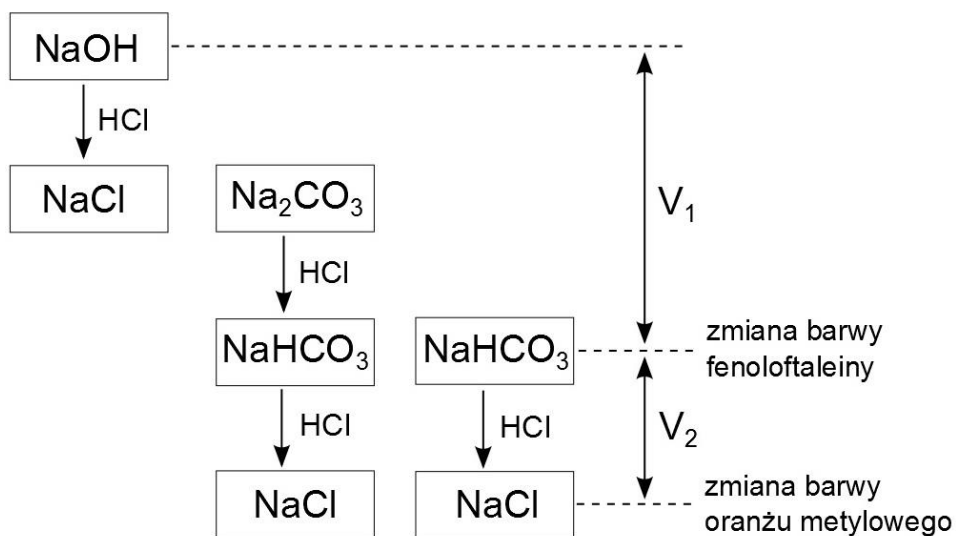
3.16. Wyprowadź wzór ogólny na oznaczanie azotu metodą Kjeldahla (patrz przykład 3.5) podczas następującej analizy. Odważkę próbki o masie m zmineralizowano, uzyskując w roztworze jony NH_4^+ . Roztwór ten zalkalizowano nadmiarem NaOH, i wydzielony amoniak oddestylowano do objętości V_1

roztworu H_2SO_4 o stężeniu c_1 . Do odmiareczkowania nadmiaru kwasu siarkowego(VI) zużyto V_2 roztworu NaOH o stężeniu c_2 . Objętości są wyrażone w [l], stężenia w [mol/l], a masa w [g].

3.2. Oznaczanie soli kwasów wieloprotonowych i ich mieszanin

Kwasy wieloprotonowe reagują stopniowo. Kolejne stałe dysocjacji różnią się znacznie. Pozwala to na stosowanie jednocześnie dwóch różnych wskaźników, które pokazują kolejne etapy zachodzących reakcji chemicznych i tym samym pozwalają oznaczyć dwie lub więcej substancji w mieszaninie.

Najlepszym przykładem oznaczeń z wykorzystaniem dwóch wskaźników jest mieszanina NaOH , Na_2CO_3 i NaHCO_3 . Na rysunku 3.1 i w tabeli 3.1 przedstawiono zależności zachodzące przy oznaczaniu tych mieszanin.



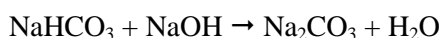
Rys. 3.1. Schemat miareczkowania mieszanin NaOH , NaHCO_3 i Na_2CO_3

Tabela 3.1

Zależność objętości zużytego kwasu od obecności związków w roztworze

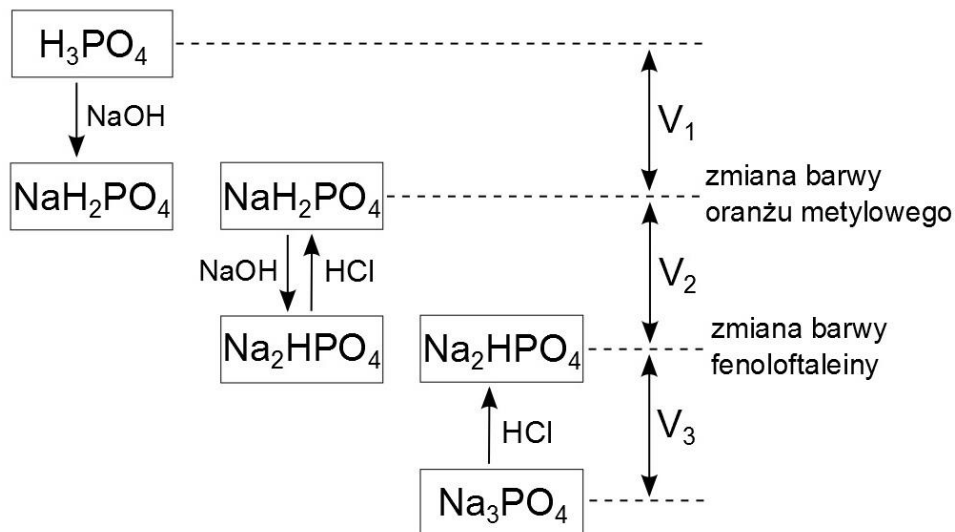
Objętości HCl zużyte w czasie miareczkowania	Związki w roztworze
$V_1 = 0$	tylko NaHCO_3
$V_2 = 0$	tylko NaOH
$V_1 = V_2$ i $V_1 \neq 0$ i $V_2 \neq 0$	tylko Na_2CO_3
$V_1 > V_2$ i $V_1 \neq 0$ i $V_2 \neq 0$	NaOH i Na_2CO_3
$V_1 < V_2$ i $V_1 \neq 0$ i $V_2 \neq 0$	NaHCO_3 i Na_2CO_3

Nie jest możliwe istnienie obok siebie NaHCO_3 i NaOH , gdyż zachodzi wtedy reakcja:



Tym samym nie może również istnieć mieszanina trzech związków: NaOH , NaHCO_3 i Na_2CO_3 .

Podobnie reaguje kwas fosforowy(V). Na rysunku 3.2 przedstawiono schemat możliwych sposobów oznaczania H_3PO_4 i jego soli.



Rys. 3.2. Schemat miareczkowania soli sodowych kwasu fosforowego(V)

3.2.1. Przykłady

Przykład 3.6. Mieszaninę Na_2CO_3 i NaHCO_3 o masie 0,9807 g oznaczano, miareczkując kwasem solnym o stężeniu 0,4 mol/l. Do odbarwienia fenoloftaleiny zużyto 10,64 ml kwasu, po czym dodano oranżu metylowego i dalej miareczkowano. Na zmianę barwy oranżu metylowego zużyto kolejne 26,40 ml kwasu. Jaki był skład badanej mieszaniny?

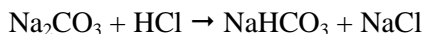
Rozwiązanie

Masy molowe węglanu sodu i wodorowęglanu sodu wynoszą:

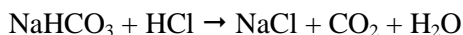
$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105,988 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{NaHCO}_3} = 84,006 \text{ g / mol}$$

Objętości kwasu solnego zużyte na miareczkowanie próbki wobec fenoloftaleiny i wobec oranżu metylowego oznaczmy odpowiednio V_1 i V_2 . Do odbarwienia fenoloftaleiny reaguje z kwasem tylko węglan sodu zgodnie z równaniem reakcji:



W czasie miareczkowania wobec oranżu metylowego reaguje z kwasem solnym zarówno wodorowęglan obecny w próbce od początku, jak i wodorowęglan powstały z węglanu:



Masa węglanu sodu obecna w próbce może być wyliczona ze wzoru:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,4 \text{ mol / l} \cdot 10,64 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 105,988 \text{ g / mol} = 0,4511 \text{ g}$$

Masa wodorowęglanu sodu może być wyliczona ze wzoru:

$$m_{\text{NaHCO}_3} = c_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{NaHCO}_3}$$

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 0,4 \text{ mol / l} \cdot (26,40 - 10,64) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 84,006 \text{ g / mol} = 0,5296 \text{ g}$$

Suma mas obu składników wynosi:

$$m_{\text{próbki}} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + m_{\text{NaHCO}_3} = 0,4511 \text{ g} + 0,5296 \text{ g} = 0,9807 \text{ g}$$

Tyle wynosiła masa odważki mieszaniny soli. Świadczy to o prawidłowo wykonanej analizie.

Zawartość procentową obu składników w mieszaninie możemy wyliczyć z zależności:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{próbki}}} \cdot 100\% = \frac{0,4511 \text{ g}}{0,9807 \text{ g}} \cdot 100\% = 46,0\%$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{m_{\text{próbki}}} \cdot 100\% = \frac{0,5296 \text{ g}}{0,9807 \text{ g}} \cdot 100\% = 54,0\%$$

Mieszanina soli zawierała 46,0% Na_2CO_3 i 54,0% NaHCO_3 .

Przykład 3.7. Mieszanina NaOH i Na_2CO_3 została zanieczyszczona piaskiem. Odważkę mieszaniny soli o masie 0,3197 g rozpuszczono w wodzie i miareczkowano roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,2 mol/l, aby oznaczyć zawartość zanieczyszczeń. W czasie miareczkowania wobec fenoloftaleiny zużyto 25,15 ml kwasu. Następnie dodano oranżu metylowego i dalej miareczkowano, zużywając 5,30 ml kwasu do zmiany barwy wskaźnika. Jaka była zawartość zanieczyszczeń?

Rozwiązanie

Masy molowe węglańku sodu i wodorotlenku sodu wynoszą:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105,988 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 39,997 \text{ g/mol}$$

Masa węglańku sodu obecna w próbce może być wyliczona ze wzoru:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \text{ mol/l} \cdot 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 105,988 \text{ g/mol} = 0,1123 \text{ g}$$

Masa wodorotlenku sodu może być wyliczona ze wzoru:

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_{\text{NaOH}}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ mol/l} \cdot (25,15 - 5,30) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 39,997 \text{ g/mol} = 0,1588 \text{ g}$$

Suma mas obu składników wynosi:

$$m = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + m_{\text{NaOH}} = 0,1123 \text{ g} + 0,1588 \text{ g} = 0,2711 \text{ g}$$

Masa piasku jest różnicą między masą odważki pobranej do badań a sumą mas węglańku sodu i wodorotlenku sodu:

$$m_{\text{piasku}} = m_{\text{próbki}} - m = 0,3197 \text{ g} - 0,2711 \text{ g} = 0,0486 \text{ g}$$

Zawartość procentową piasku w mieszaninie możemy wyliczyć z zależności:

$$\% \text{piasek} = \frac{m_{\text{piasek}}}{m_{\text{próbki}}} \cdot 100\% = \frac{0,0486 \text{ g}}{0,3197 \text{ g}} \cdot 100\% = 15,20\%$$

Mieszanina zawierała 15,20% piasku.

Przykład 3.8. Badana próbka może zawierać NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, zanieczyszczenia obojętne lub ich mieszaniny. W celu oznaczenia składu mieszaniny odważono 5,8128 g i po rozpuszczeniu w wodzie dopełniono do 250 ml. Następnie miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,25 mol/l porcje po 25 ml otrzymanego roztworu. W pierwszej próbce w miareczkowaniu do odbarwienia fenoloftaleiny zużyto 10,55 ml a w drugiej, do zmiany barwy oranżu metylowego 34,80 ml. Jaki był skład badanej mieszaniny?

Rozwiązanie

Masy molowe węglanu, wodorowęglanu i wodorotlenku sodu wynoszą:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105,988 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{NaHCO}_3} = 84,006 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 39,997 \text{ g / mol}$$

objętości V_1 i V_2 , zgodnie z rys. 3.1, wynoszą:

$$V_1 = 10,55 \text{ ml}$$

$$V_2 = 34,80 \text{ ml} - 10,55 \text{ ml} = 24,25 \text{ ml}$$

Ponieważ $V_2 > V_1$ i $V_1 \neq 0$ i $V_2 \neq 0$, to zgodnie z tabelą 3.1 mieszanina zawiera Na₂CO₃ i NaHCO₃. Może również zawierać zanieczyszczenia obojętne.

Masę węglanu sodu można wyliczyć z zależności:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = c_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,25 \text{ mol / l} \cdot 10,55 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 105,988 \text{ g / mol} = 0,2796 \text{ g}$$

Masa wodorowęglanu sodu może być wyliczona ze wzoru:

$$m_{\text{NaHCO}_3} = c_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{NaHCO}_3}$$

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 0,25 \text{ mol / l} \cdot (24,25 - 10,55) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 84,006 \text{ g / mol} = 0,2877 \text{ g}$$

uwzględniając współmierność objętości roztworu (250 ml) oraz objętość pobieraną do pojedynczej analizy (25 ml):

$$W = \frac{250 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 10$$

W całej próbce było:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2796 \text{ g} \cdot 10 = 2,796 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 0,2877 \text{ g} \cdot 10 = 2,877 \text{ g}$$

Suma mas obu składników wynosi:

$$m_{\text{próbki}} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + m_{\text{NaHCO}_3} = 2,796\text{ g} + 2,877\text{ g} = 5,673\text{ g}$$

Ponieważ masa odważki była większa, próbka zawiera również zanieczyszczenia obojętne.

$$m_{\text{zanieczyszczenia}} = m_{\text{próbki}} - m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - m_{\text{NaHCO}_3}$$
$$m_{\text{zanieczyszczenia}} = 5,8128\text{ g} - 2,796\text{ g} - 2,877\text{ g} = 0,1398\text{ g}$$

Zawartość procentową składników w mieszaninie możemy wyliczyć z zależności:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{próbki}}} \cdot 100\% = \frac{2,796\text{ g}}{5,8128\text{ g}} \cdot 100\% = 48,10\%$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{m_{\text{próbki}}} \cdot 100\% = \frac{2,877\text{ g}}{5,8128\text{ g}} \cdot 100\% = 49,49\%$$

$$\% \text{zanieczyszczenia} = \frac{m_{\text{zanieczyszczenia}}}{m_{\text{próbki}}} \cdot 100\% = \frac{0,1398\text{ g}}{5,8128\text{ g}} \cdot 100\% = 2,41\%$$

Mieszanina zawierała 48,10% Na_2CO_3 , 49,49% NaHCO_3 oraz 2,41% zanieczyszczeń obojętnych.

3.2.2. Zadania

3.17. Stały NaOH przechowywano w źle zamkniętym pojemniku. Z odczynnika tego sporządzono roztwór. W celu sprawdzenia jego jakości, odmierzone dwie próbki o objętości po 25 ml. Zmiareczkowano je kwasem solnym o stężeniu 0,1045 mol/l. W pierwszym roztworze na odbarwienie fenoloftaleiny zużyto 25,40 ml roztworu kwasu, natomiast w drugim roztworze na zmianę barwy oranżu metylowego zużyto 26,05 ml. Czym jest zanieczyszczony NaOH ? Czy można określić stopień zanieczyszczenia odczynnika?

3.18. Badaną próbkę zawierającą: KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 , zanieczyszczenia obojętne lub ich mieszaninę, oznaczano miareczkując kwasem solnym o stężeniu 0,1 mol/l. Na zmiareczkowanie odważki o masie 0,3574 g wobec fenoloftaleiny zużyto 15,35 ml titranta. Po dodaniu oranżu metylowego zużyto jeszcze 25,70 ml kwasu solnego. a) Jaki był skład mieszaniny? b) Jaka była ich zawartość w procentach masowych?

3.19. Mieszaninę HCl i H_3PO_4 oznaczano miareczkując roztworem NaOH o stężeniu 0,1143 mol/l. Na odmiareczkowanie 25 ml roztworu mieszaniny kwasów wobec oranżu metylowego zużyto 24,35 ml roztworu NaOH . Drugą próbkę

mieszaniny kwasów, również o objętości 25 ml miareczkowano wobec fenoloftaleiny. Do pojawienia się różowego zabarwienia wskaźnika zużyto 31,50 ml titranta. Ile HCl i H_3PO_4 znajduje się w 100 ml badanej mieszaniny kwasów?

3.20. Mieszaninę zawierającą tylko Na_2CO_3 i NaHCO_3 miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,1 mol/l. Do odbarwienia fenoloftaleiny zużyto 14,55 ml titranta. Następnie do tego roztworu dodano oranżu metylowego i dalej miareczkowano, zużywając jeszcze 25,40 ml kwasu. a) Jaka była masa badanej odważki mieszaniny soli? b) Jaki był skład procentowy badanej mieszaniny?

3.21. Badana próbka może zawierać NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , zanieczyszczenia obojętne lub ich mieszaniny. W celu oznaczenia składu mieszaniny odważkę o masie 0,1504 g miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,10 mol/l. Do odbarwienia fenoloftaleiny zużyto 13,84 ml. Sumaryczna objętość kwasu potrzebna do zmiany barwy oranżu metylowego wynosiła 27,68 ml. Jaki był skład badanej mieszaniny?

3.22. Mieszaninę zawierającą tylko KOH i K_2CO_3 miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,15 mol/l. Na odbarwienie fenoloftaleiny zużyto 25,45 ml. Następnie dodano oranżu metylowego i do zmiany jego barwy zużyto jeszcze 15,35 ml kwasu. a) Jaki był skład procentowy analizowanej mieszaniny? b) Jaka była masa analizowanej odważki?

3.23. Jaki musi być skład mieszaniny K_2CO_3 i KHCO_3 , aby objętości kwasu zużytego na odbarwienie fenoloftaleiny i na zmianę barwy oranżu metylowego były jak 1:4?

3.24. Skład mieszaniny H_3PO_4 , NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 oznaczano, miareczkując ją roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol/l. Odważkę próbki o masie 0,8817 g miareczkowano wobec oranżu metylowego, zużywając 13,15 ml roztworu NaOH. Drugą odważkę, o masie 0,8465 g miareczkowano, zużywając do zabarwienia fenoloftaleiny 37,50 ml roztworu titranta. Jaki był skład procentowy mieszaniny? Założyć brak reakcji między składnikami mieszaniny.

3.25. Próbkę, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o masie 3,9500 g rozpuszczono w wodzie, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 ml i dopełniono wodą do kreski. Porcje tak otrzymanego roztworu o objętości 25 ml miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,1 mol/l. Na zmianę barwy oranżu metylowego w pierwszym roztworze zużyto 35,70 ml, natomiast na odbarwienie fenoloftaleiny w drugim roztworze zużyto 12,95 ml. Jaki był skład analizowanej mieszaniny? Założyć brak reakcji między składnikami mieszaniny.

3.26. Roztwór KOH, sporządzony z rozpuszczenia 100 g KOH w wodzie w kolbie o pojemności 500 ml, stosowano do usuwania CO₂ z pewnego gazu. Po przepuszczeniu 500 l (w warunkach normalnych) oczyszczanego gazu przez płuczkę zawierającą 100 ml roztworu KOH, pobrano 5 ml tego roztworu i miareczkowano kwasem solnym o stężeniu 0,5 mol/l. Do odbarwienia fenoloftaleiny zużyto 28,51 ml kwasu, a po dodaniu oranżu metylowego zużyto jeszcze 7,14 ml kwasu. a) Jakie jest stężenie CO₂ w oczyszczanym gazie? b) Ile litrów oczyszczanego gazu można przepuścić przez płuczkę do momentu zużycia KOH w 80%?

3.27. Próbkę NaOH o masie 1,2543 g rozpuszczono w wodzie w kolbie o objętości 250 ml. W celu sprawdzenia jego jakości odmierzono pipetą dwie porcje o objętości 25 ml. Miareczkowano je kwasem solnym o stężeniu 0,1024 mol/l. W pierwszym roztworze, na odbarwienie fenoloftaleiny zużyto 27,43 ml, natomiast w drugim roztworze, do zmiany barwy oranżu metylowego zużyto 28,71 ml roztworu titranta. Ile badany odczynnik zawierał wilgoci i ile zaabsorbował ditlenku węgla?

3.3. Kompleksometria

W kompleksometrii wykorzystuje się zdolność substancji do tworzenia kompleksów. Jako titrant jest stosowany z reguły kwas wersenowy (EDTA, sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego). Cechą charakterystyczną tego związku jest to, że tworzy z reguły kompleksy o składzie 1:1. Poza tym obliczenia po oznaczeniach kompleksometrycznych nie różnią się od innych obliczeń analitycznych.

3.3.1. Przykłady

Przykład 3.9. Badany roztwór zawierający jony żelaza(III) oznaczano kompleksometrycznie, miareczkując go roztworem EDTA o stężeniu 0,01 mol/l. Ile żelaza zawierał badany roztwór, jeżeli zużyto 19,35 ml roztworu titranta?

Rozwiązanie

Jest to przykład bezpośredniego oznaczenia kompleksometrycznego. Masa żelaza może być obliczona z zależności:

$$m_{\text{Fe}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Fe}}$$

$$m_{\text{Fe}} = 0,01 \text{ mol/l} \cdot 19,35 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 55,845 \text{ g/mol} = 10,81 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Badany roztwór zawierał 10,81 mg żelaza.

Przykład 3.10. Twardość wody oznaczano kompleksometrycznie. Próbkę wody o objętości 100 ml miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,05 mol/l. Jaka jest twardość badanej wody, jeżeli do zmiany barwy czerni eriochromowej zużyto 14,12 ml titranta?

Rozwiązanie

Twardość wody określa się jako zawartość jonów wapnia i magnezu w wodzie. Kationy te występują najczęściej w postaci wodorowęglanów. Mogą również występować jako chlorki i siarczany(VI).

Oznaczanie twardości wody polega na oznaczeniu sumy zawartości wapnia i magnezu oraz zawartości wapnia. Zawartości magnezu się nie oznaczają, tylko oblicza jako różnicę między oznaczoną sumą zawartości wapnia i magnezu a oznaczoną zawartością wapnia.

$$n_{\text{Ca+Mg}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{Ca+Mg}} = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 14,12 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,706 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Twardość wody wyraża się jako zawartość w wodzie tlenku wapnia lub węglanu wapnia. Jeżeli wyrażamy twardość jako zawartość tlenku wapnia, to stosuje się w tym celu stopnie twardości niemieckiej ($^{\circ}\text{d} = 10 \text{ mg CaO}$). Przy wyrażaniu zawartości wapnia i magnezu jako CaCO_3 , stosuje się czasami stopnie francuskie ($^{\circ}\text{f} = 10 \text{ mg CaCO}_3$). Należy podkreślić, że zarówno zawartość magnezu jak i wapnia wyraża się jako zawartość wapnia.

Oznaczoną zawartość wapnia i magnezu przeliczymy teraz na masę CaO :

$$m_{\text{CaO}} = n_{\text{Ca+Mg}} \cdot M_{\text{CaO}} = 0,706 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 56,077 \text{ g/mol} = 395,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Obliczoną zawartość wapnia i magnezu wyrażoną jako tlenek wapnia wyrażamy następnie w miligramach i przeliczamy na stopnie niemieckie:

$$m_{\text{CaO}} = 395,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 395,9 \text{ mg} = 39,59^{\circ}\text{d}$$

Badana woda miała twardość $39,59^{\circ}\text{d}$ (stopnia niemieckiego).

3.3.2. Zadania

3.28. a) Ile dwuwodnego wersenianu disodu ($M = 372,238 \text{ g/mol}$) należy odważyć, aby po rozpuszczeniu odważki w 500 ml otrzymać roztwór, którego 1 ml będzie odpowiadał 1 mg Ca? b) Jakie będzie stężenie molowe tego roztworu?

3.29. W celu ustalenia miana EDTA wysuszoną odważkę CaCO_3 o masie 0,1114 g rozpuszczono w kwasie solnym i rozcieńczono do około 200 ml. Jakie było stężenie wersenianu, jeżeli do zmiany barwy kalcesu zużyto 22,25 ml roztworu titranta?

3.30. Żelazo oznaczano kompleksometrycznie w rudzie. Próbkę rudy o masie 0,2815 g rozтворzono, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 ml i uzupełniono wodą do kreski. Porcję o objętości 25 ml miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,01 mol/l. Do zmiany barwy kwasu salicylowego zużyto 25,15 ml roztworu titranta. Jaka była procentowa zawartość żelaza w rudzie?

3.31. Nikiel oznaczano kompleksometrycznie w stali stopowej. Odważkę stali o masie 0,3517 g rozтворzono, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 ml i uzupełniono wodą do kreski. Porcję 25 ml tak otrzymanego roztworu miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,02 mol/l. Jaka jest procentowa zawartość niklu w badanym stopie, jeżeli do zmiany barwy mureksydu, który był stosowany jako wskaźnik, zużyto 12,45 ml roztworu titranta?

3.32. Mosiądz zawiera tylko miedź i cynk. Odważkę stopu o masie 0,4517 g rozтворzono, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 ml i dopełniono do kreski. Dla zmiareczkowania sumy Cu i Zn o objętości 25 ml roztworu zużyto 35,15 ml EDTA o stężeniu 0,02 mol/l. Jaki był skład procentowy badanego mosiądzu?

3.33. Siarczany(VI) oznaczano kompleksometrycznie metodą pośrednią. Do badanego roztworu o objętości 50 ml zawierającego jony siarczanowe(VI), dodano 25 ml mianowanego roztworu BaCl_2 o stężeniu 0,05 mol/l. Siarczany(VI) zostały wytrącone jako BaSO_4 . Nadmiar jonów Ba^{2+} odmiareczkowano roztworem wersenianu. Jakie było stężenie siarczanów(VI) w badanym roztworze, jeżeli na odmiareczkowanie nadmiaru jonów baru zużyto 16,35 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,0531 mol/l?

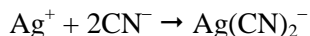
3.34. Twardość wody wynosi 21,5°d. Na zmiareczkowanie wapnia w 200 ml wody zużyto 19,30 ml EDTA o stężeniu 0,015 mol/l. Jaka jest zawartość magnezu w badanej wodzie w stopniach niemieckich?

3.35. Na miareczkowanie wapnia i magnezu w 100 ml wody zużyto 21,7 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/l. Na zmiareczkowanie wapnia w 200 ml zużyto 24,55 ml EDTA o stężeniu 0,02 mol/l: a) Jaka jest zawartość Ca i Mg w badanej wodzie? b) Jaka jest twardość ogólna wody w stopniach niemieckich?

3.36. Cynk oznaczano kompleksometrycznie w stopie aluminium. Odważkę stopu o masie 1,1452 g rozpuszcza się w kwasach. Krzem, wytrącony jako SiO_2 , odsącza się na sączku. Z przesączu wytrąca się siarczki miedzi i ołowiu, które odsącza się. Z kolejnego przesączu wytrąca się wodorotlenki Mg, Fe, Ni, Mn i Ti, które oddziela się. Cynk wytrąca się w postaci siarczku i odsącza. Osad ZnS rozpuszcza się w kwasie solnym. W tak otrzymanym roztworze miareczkuje się cynk roztworem EDTA o stężeniu 0,01 mol/l wobec czerni eriochromowej T

jako wskaźnika. Ile cynku zawierał badany stop glinu, jeżeli zużyto 17,15 ml roztworu titranta?

3.37. W czasie oznaczania cyjanków metodą Liebiga, powstaje rozpuszczalny cyjankowy kompleks srebra:



Po zmiareczkowaniu całej ilości cyjanków, nadmiar titranta (AgNO_3) powoduje zmętnienie roztworu spowodowane tworzeniem się trudno rozpuszczalnego cyjanku srebra, zgodnie z równaniem reakcji:

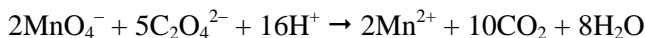


Ile cyjanków było w roztworze, na zmiareczkowanie którego zużyto 15,82 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l?

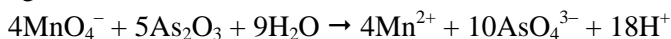
3.4. Redoksymetria

Redoksymetria jest działem analizy objętościowej (miareczkowej), w której wykorzystuje się reakcje utleniania i redukcji. Sposób obliczania wyniku analizy nie różni się od innych działów chemii analitycznej. Często jednak metody redoksymetryczne są uważane za najtrudniejsze do obliczeń. Powoduje to najczęściej nieuwzględnianie stechiometrii reakcji oraz nieznaną mechanizmów zachodzących reakcji chemicznych. Żeby ułatwić rozwiązywanie zadań zawartych w tym zbiorze, poniżej zostaną przytoczone najważniejsze reakcje wykorzystywane w redoksymetrii.

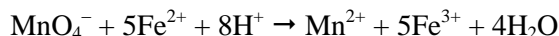
Reakcja między manganianem(VII) a szczawianami (wykorzystywana przy mianowaniu manganianem(VII)):



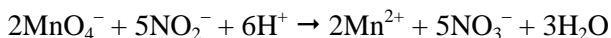
Reakcja między manganianem(VII) a arsenikiem (wykorzystywana przy mianowaniu manganianem(VII)):



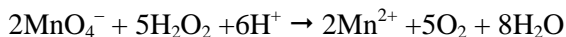
Reakcja między manganianem(VII) a żelazem (wykorzystywana przy oznaczaniu żelaza(II) – wymaga wcześniejszego zredukowania żelaza (III) do żelaza(II)):



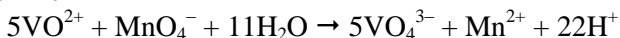
Reakcja między manganianem(VII) a azotanami(III) (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu azotanów(III)):



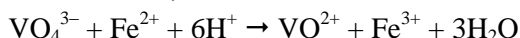
Reakcja między manganianem(VII) a nadtlakiem wodoru (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu H_2O_2):



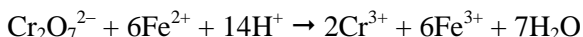
Reakcja między manganianem(VII) a wanadanem(IV) (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu wanadu):



Reakcja między żelazem(II) a wanadanem(V) (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu wanadu):



Reakcja między dichromianem(VI) a żelazem(II) (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu chromu):



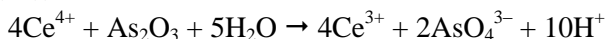
Reakcja między manganianem(VII) a manganem(II) (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu manganu(II)):



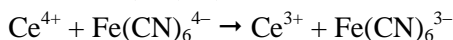
Reakcja między szczawianem a tlenkiem manganu(IV) (wykorzystywana przy manganometrycznym oznaczaniu MnO_2):



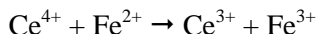
Reakcja między cerem(IV) a arsenikiem (wykorzystywana przy mianowaniu roztworu ceru(IV)):



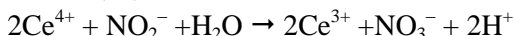
Reakcja między cerem(IV) a heksacyjanożelazianem(II) (wykorzystywana przy cerometrycznym oznaczaniu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$):



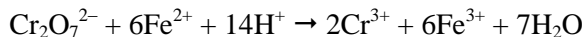
Reakcja między cerem(IV) a żelazem(II) (wykorzystywana przy cerometrycznym oznaczaniu żelaza):



Reakcja między cerem(IV) a azotanami(III) (wykorzystywana przy cerometrycznym oznaczaniu azotanów(III)):



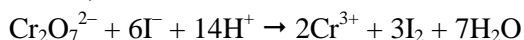
Reakcja między dichromianem(VI) a żelazem(II) (wykorzystywana przy chromianometrycznym oznaczaniu żelaza):



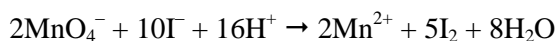
Reakcja między miedzią(I) a żelazem(III) (wykorzystywana przy pośrednim chromianometrycznym oznaczaniu miedzi):



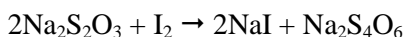
Reakcja między dichromianem(VI) a jodkami (wykorzystywana przy mianowaniu roztworu tiosiarczanu):



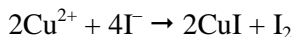
Reakcja między manganianem(VII) a jodkami (wykorzystywana przy mianowaniu roztworu tiosiarczanu – wydzielony jod odmiareczkowuje się tiosiarczanem):



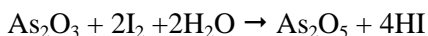
Reakcja między tiosiarczanem a jodem (wykorzystywana przy większości oznaczeń jodometrycznych, w których odmiareczkowuje się wydzielony jod):



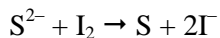
Reakcja między miedzią(II) a jodkami (wykorzystywana przy jodometrycznym oznaczaniu miedzi):



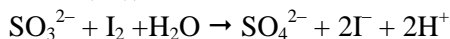
Reakcja między arsenikiem a jodem (wykorzystywana przy jodometrycznym oznaczaniu arseniku):



Reakcja między siarczkami a jodem (wykorzystywana przy jodometrycznym oznaczaniu siarczków, siarkowodoru, pośrednim oznaczaniu metali tworzących trudno rozpuszczalne siarczki):



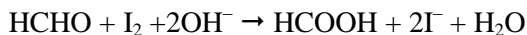
Reakcja między siarczanami(IV) a jodem (wykorzystywana przy jodometrycznym oznaczaniu siarczanów(IV)):



Reakcja między jodanami(V) a jodkami (wykorzystywana przy jodometrycznym oznaczaniu jodanów(V)):



Reakcja między aldehydem mrówkowym a jodem (wykorzystywana przy jodometrycznym oznaczaniu aldehydu mrówkowego):



3.4.1. Przykłady

Przykład 3.11. Manganian(VII) potasu mianowano na odważki bezwodnego szczawianu sodu. Jakie było stężenie KMnO_4 , jeżeli na odważki $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o masach 0,3014 g; 0,2565 g i 0,2894 g zużyto kolejno 44,95 ml; 38,15 ml i 42,80 ml roztworu titranta?

Rozwiązanie

Masa molowa szczawianu sodu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wynosi:

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 133,998 \text{ g/mol}$$

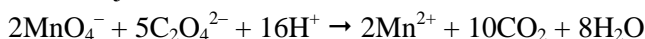
Ilość moli szczawianu w kolejnych odważkach wyniosła:

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{0,3014 \text{ g}}{133,998 \text{ g/mol}} = 2,2493 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m}{M} = \frac{0,2565 \text{ g}}{133,998 \text{ g/mol}} = 1,9142 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_3 = \frac{m}{M} = \frac{0,2894 \text{ g}}{133,998 \text{ g/mol}} = 2,1575 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja chemiczna między manganianem(VII) a szczawianem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć ilość moli manganianu(VII) zużytą na odmiareczkowanie kolejnych odważek szczawianu:

$$n'_1 = \frac{2}{5} \cdot n_1 = \frac{2}{5} \cdot 2,2493 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,89972 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n'_2 = \frac{2}{5} \cdot n_2 = \frac{2}{5} \cdot 1,9142 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,76568 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n'_3 = \frac{2}{5} \cdot n_3 = \frac{2}{5} \cdot 2,1575 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,86300 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Możemy teraz obliczyć stężenia manganianu(VII) potasu wyznaczone z kolejnych miareczkowań:

$$c_1 = \frac{n_1'}{V_1} = \frac{0,89972 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{44,95 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,02002 \text{ mol / l}$$

$$c_2 = \frac{n_2'}{V_2} = \frac{0,76568 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{38,15 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,02007 \text{ mol / l}$$

$$c_3 = \frac{n_3'}{V_3} = \frac{0,86300 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{42,80 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,02016 \text{ mol / l}$$

Stężenie końcowe titranta jest średnią arytmetyczną z kolejnych miareczkowań:

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + c_3}{3}$$

$$\bar{c} = \frac{0,02002 + 0,02007 + 0,02016}{3} = 0,02008 \text{ mol / l}$$

Mianowany roztwór KMnO_4 miał stężenie 0,02008 mol/l.

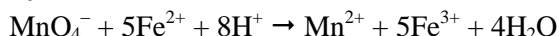
Przykład 3.12. Jakie było stężenie żelaza (w mg/ml) w roztworze, jeżeli na odmiareczkowanie 25 ml tego roztworu zużyto 15,78 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l?

Rozwiązanie

Ilość moli manganianu(VII) zużyta na odmiareczkowanie roztworu wynosiła:

$$n_{\text{KMnO}_4} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol / l} \cdot 15,78 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,3156 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja chemiczna między manganianem(VII) a żelazem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć ilość moli żelaza, która przereagowała z manganianem(VII):

$$n_{\text{Fe}} = 5 \cdot n_{\text{KMnO}_4} = 5 \cdot 0,3156 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,578 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Możemy teraz obliczyć masę żelaza, która odpowiada tej ilości moli:

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}} = 1,578 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 55,845 \text{ g / mol} = 88,12 \text{ mg}$$

Możemy teraz obliczyć stężenie żelaza w badanym roztworze:

$$c_{\text{Fe}} = \frac{88,12 \text{ mg}}{25 \text{ ml}} = 3,52 \text{ mg / ml}$$

Stężenie żelaza w badanym roztworze wynosiło 3,52 mg/ml.

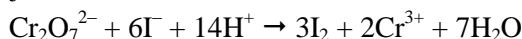
Przykład 3.13. Miano roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ustalono, miareczkując jod wydzielony z jodku potasu przez odważki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Jakie było stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, jeżeli na odważkę $0,2314 \text{ g}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zużyto $28,19 \text{ ml}$ roztworu titranta?

Rozwiązanie

Ilość moli dichromianu(VI) w odważce wynosiła:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{0,2314 \text{ g}}{294,181 \text{ g/mol}} = 0,7866 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

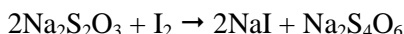
Reakcja chemiczna między dichromianem(VI) a jodkami przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć ilość moli jodu, która została wydzielona:

$$n_{\text{I}_2} = 3 \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3 \cdot 0,7866 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,3598 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja chemiczna między jodem a tiosiarczanem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć z kolei ilość moli tiosiarczanu, który został zużyty na odmiareczkowanie jodu:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2 \cdot n_{\text{I}_2} = 2 \cdot 2,3598 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,7196 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Możemy teraz obliczyć stężenie tiosiarczanu w mianowanym roztworze:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{4,7196 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{28,19 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,1674 \text{ mol/l}$$

Stężenie tiosiarczanu wynosiło $0,1674 \text{ mol/l}$.

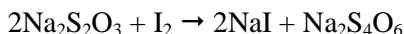
Przykład 3.14. Miedź oznaczano jodometrycznie. Do 25 ml roztworu zawierającego jony Cu^{2+} dodano 2 g stałego jodku potasu. Wydzielony jod odmiareczkowano, zużywając $28,74 \text{ ml}$ roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$. Ile miedzi(II) zawierał badany roztwór?

Rozwiązanie

Ilość moli tiosiarczanu zużyta na odmiareczkowanie jodu wynosiła:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 28,74 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 2,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

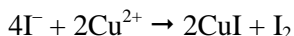
Reakcja chemiczna między jodem a tiosiarczanem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć z kolei ilość moli jodu, który został odmiareczkowany przez tiosiarczan:

$$n_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{Na_2S_2O_3} = \frac{1}{2} \cdot 2,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,437 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja chemiczna między jodkami a miedzią(II) przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć ilość moli miedzi, która w reakcji z jodkami utworzyła obliczoną wcześniej ilość jodu:

$$n_{Cu^{2+}} = 2 \cdot n_{I_2} = 2 \cdot 1,437 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Możemy teraz obliczyć masę miedzi, która odpowiada tej ilości moli:

$$m_{Cu^{2+}} = n_{Cu^{2+}} \cdot M_{Cu^{2+}} = 2,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 63,546 \text{ g/mol} = 0,1826 \text{ g}$$

Badany roztwór zawierał 0,1826 g miedzi(II).

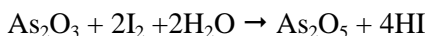
Przykład 3.15. Ile mg As_2O_3 zawierał roztwór, jeżeli na jego odmiareczkowanie zużyto 18,76 ml roztworu jodu o stężeniu 0,05 mol/l?

Rozwiązanie

Ilość moli jodu zużyta na odmiareczkowanie arseniku wynosiła:

$$n_{I_2} = c_{I_2} \cdot V_{I_2} = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 18,76 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,938 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja chemiczna między arsenikiem a jodem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając stechiometrię tej reakcji, możemy obliczyć ilość moli arseniku, która przereagowała z jodem:

$$n_{As_2O_3} = \frac{1}{2} \cdot n_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot 0,938 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,469 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Możemy teraz obliczyć masę arseniku, która odpowiada tej ilości moli:

$$m_{As_2O_3} = n_{As_2O_3} \cdot M_{As_2O_3} = 0,469 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 197,841 \text{ g/mol} = 92,79 \text{ mg}$$

Badany roztwór zawierał 92,79 mg arseniku.

3.4.2. Zadania

3.38. Roztwór $KMnO_4$ mianowano, miareczkując odważki szczawianu sodu o masach: 0,2315 g; 0,2494 g i 0,2564 g. Zużyto na to kolejno 28,21 ml; 30,30 ml i 31,31 ml. Jakie było miano roztworu manganianu(VII) potasu?

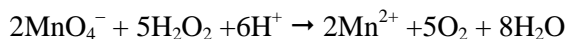
3.39. Manganian(VII) potasu mianowano na odważki As_2O_3 . Jakie było stężenie roztworu KMnO_4 , jeżeli na zmiareczkowanie odważek As_2O_3 o masach: 0,1914 g; 0,1587 g i 0,1845 g zużyto odpowiednio: 32,1 ml; 26,7 ml i 30,9 ml titranta?

3.40. Żelazo oznaczano manganometrycznie w odważce próbki o masie 0,3457 g. Na odmiareczkowanie żelaza zużyto 20,35 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,0215 mol/l. Jaka była zawartość procentowa żelaza w badanej próbce?

3.41. Wapń wytrącono ze 100 ml roztworu za pomocą szczawianu amonu. Szczawian wapnia odsączono na tyglu z dnem porowatym. Na odmiareczkowanie kwasu szczawowego, powstałego po rozpuszczeniu szczawianu wapnia za pomocą kwasu siarkowego(VI) zużyto 18,43 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,0214 mol/l. Jakie było stężenie wapnia (w mg/ml) w badanym roztworze?

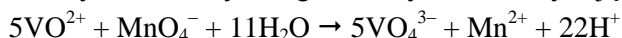
3.42. Azotany(III) (azotyny) oznaczano manganometrycznie. Do 100 ml roztworu zawierającego azotany(III) dodano 50 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l. Nadmiar manganianu(VII) usuwa się dodając 50 ml $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o stężeniu 0,05 mol/l. Po ogrzaniu nadmiar $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ odmiareczkowuje się mianowanym roztworem KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l. Jakie było stężenie azotanów(III) w badanym roztworze, jeżeli zużyto 15,83 ml roztworu końcowego titranta?

3.43. Nadtlenek wodoru oznaczano manganometrycznie. W czasie oznaczenia zachodzi reakcja:



Odważkę 0,5431 g badanego nadtlenku wodoru odmiareczkowano roztworem KMnO_4 o stężeniu 0,0213 mol/l, zużywając 38,7 ml. Jaka była procentowa zawartość H_2O_2 w badanym roztworze?

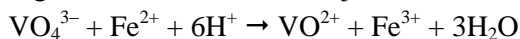
3.44. Wanad może być oznaczany manganometrycznie, korzystając z reakcji:



Odważkę 0,4791 g badanej substancji zawierającej wanad rozpuszczono. Wanad utleniono do VO_4^{3-} za pomocą nadmiaru roztworu KMnO_4 . Nadmiar manganianu(VII) usunięto, przepuszczając przez roztwór gazowy SO_2 , który zredukował Mn(VII) do Mn(II) . Jednocześnie jony VO_4^{3-} zostały zredukowane do jonów VO^{2+} . Diltlenek siarki usunięto, przepuszczając przez roztwór strumień CO_2 . Na koniec odmiareczkowano tak przygotowany roztwór za pomocą roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l, zużywając na to 22,35 ml. Jaka była procentowa zawartość wanadu w badanej próbce?

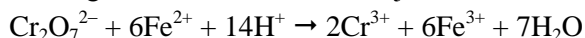
3.45. Wanad w stali oznaczano manganometrycznie. Roztworzono odważkę stali o masie 0,6413 g. Kwasem chlorowym(VII) utleniono wanad do jonów VO_4^{3-} .

Do tego roztworu dodano 50 ml roztworu FeSO_4 o stężeniu 0,05 mol/l. Żelazo reaguje z wanadem zgodnie z równaniem reakcji:



Nadmiar FeSO_4 odmiareczkowano roztworem KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l, zużywając na to 18,37 ml. Jaka była procentowa zawartość wanadu w stali?

3.46. Chrom oznaczano w stali stopowej. Odważkę stali o masie 0,6131 g przeprowadzono do roztworu. Chrom utleniono do jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ za pomocą kwasu chlorowego(VII). Chrom zredukowano za pomocą 50 ml roztworu FeSO_4 o stężeniu 0,05 mol/l zgodnie z równaniem reakcji:



Nadmiar żelaza(II) odmiareczkowano roztworem KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l, zużywając na to 19,54 ml. Oblicz procentową zawartość chromu w badanej stali stopowej.

3.47. Mangan(II) oznaczano, miareczkując go roztworem KMnO_4 w środowisku obojętnym. Zachodzi wtedy reakcja chemiczna:



Odważkę o masie 0,7415 g przeprowadzono do roztworu, po czym miareczkowano ją roztworem manganianu(VII) potasu o stężeniu 0,05 mol/l, zużywając na to 15,46 ml. Jaka była zawartość manganu(II) w badanej próbce?

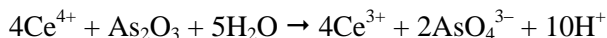
3.48. Odważkę mieszaniny stałego kwasu szczawiowego i szczawianu sodu o masie 0,2854 g rozpuszczono w wodzie i zmiareczkowano 19,65 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,05 mol/l. Jaki był skład procentowy analizowanej mieszaniny?

3.49. Zawartość ditlenku manganu oznaczano w preparacie technicznym. Odważkę o masie 0,3456 g poddano działaniu 0,7525 g szczawianu sodu w środowisku kwaśnym. Zachodzi wtedy reakcja:



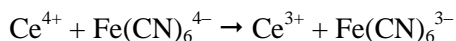
Na odmiareczkowanie nadmiaru szczawianu zużyto 32,64 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,025 mol/l. Jaka była procentowa zawartość MnO_2 w badanym preparacie?

3.50. Miano roztworu ceru(IV) ustawiano na As_2O_3 . Zachodzi wtedy reakcja:



Jakie było stężenie roztworu ceru(IV), jeżeli na odmiareczkowanie 0,1854 g As_2O_3 zużyto 34,52 ml?

3.51. Heksacyjanożelazian(II) oznaczano, miareczkując go mianowanym roztworem ceru, zgodnie z równaniem reakcji:



Odważkę technicznego $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o masie 0,6085 g miareczkowano roztworem $\text{Ce}(\text{IV})$ o stężeniu 0,1086 mol/l. Jaka była czystość preparatu, jeżeli zużyto 14,36 ml roztworu titranta?

3.52. Miano roztworu soli Mohra o składzie $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ustalono na mianowany roztwór siarczanu(VI) ceru(IV). Jakie było stężenie soli Mohra, jeżeli na odmiareczkowanie 25 ml roztworu $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ o stężeniu 0,1054 mol/l zużyto 22,45 ml tej soli?

3.53. Azotany(III) oznaczano cerometrycznie. W czasie oznaczania ulegają one utlenieniu do azotanów(V). Do 25 ml roztworu ceru(IV) o stężeniu 0,1054 mol/l dodano 20 ml badanego roztworu zawierającego azotany(III). Pozostały nadmiar ceru(IV) odmiareczkowano 16,35 ml roztworu soli Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ o stężeniu 0,0754 mol/l. Jakie było stężenie azotanów(III) (w mg/ml) w badanym roztworze?

3.54. Ile czystego wysuszonego $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ należy odważyć, aby otrzymać 0,5 l roztworu o stężeniu 0,020 mol/l?

3.55. Żelazo oznaczano chromianometrycznie. Odważkę stopu zawierającego żelazo o masie 0,1943 g rozpuszczono w kwasach. Żelazo zredukowano do $\text{Fe}(\text{II})$ i miareczkowano roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o stężeniu 0,020 mol/l, zużywając 18,54 ml. Jaka była procentowa zawartość żelaza w badanym stopie?

3.56. Ponieważ chlorek miedzi(I) jest trudno rozpuszczalny w wodzie, oznaczano jego zawartość w preparacie technicznym metodą pośrednią. Odważkę o masie 0,2584 g wprowadzono do kolby stożkowej, dodano do niej 25 ml 10% roztworu $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ i mieszano do rozpuszczenia badanego preparatu. Miedź(I) utlenia się do miedzi(II), a żelazo redukuje z trzeciego na drugi stopień utlenienia. Powstałe $\text{Fe}(\text{II})$ odmiareczkuje się roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o stężeniu 0,0250 mol/l. Jaka była procentowa zawartość CuCl w badanym preparacie, jeżeli zużyto 16,53 ml roztworu dichromianu(VI) potasu?

3.57. Jakie jest stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, którego zużyto 37,48 ml na odmiareczkowanie jodu wydzielonego w reakcji jodku potasu z odważką $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o masie 0,2415 g?

3.58. Miano roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ustawiano na mianowany roztwór KMnO_4 . W tym celu do kolby wprowadzono w nadmiarze roztwór jodku potasu, zakwaszono go roztworem H_2SO_4 , po czym dodano pipetą 25 ml roztworu KMnO_4 o stężeniu 0,02 mol/l. Na odmiareczkowanie wydzielonego jodu zużyto 23,15 ml roztworu tiosiarczanu. Jakie było stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.59. Czystość technicznego CuCl_2 sprawdzano jodometrycznie. Odważkę o masie 0,5482 g rozpuszczono w kolbie miarowej o pojemności 100 ml i uzupełniono wodą do kreski. Z roztworu tego pobrano pipetą 3 porcje po 25 ml i przeniesiono je do kolb stożkowych. Po dodaniu jodku potasu miareczkowano je roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,05 mol/l, zużywając kolejno 18,72 ml; 18,68 ml i 18,75 ml. Jaka była procentowa zawartość CuCl_2 w badanym preparacie?

3.60. Arszenik oznaczano w trutce na szczury. Odważkę o masie 0,5417 g rozpuszczono i miareczkowano roztworem jodu o stężeniu 0,0543 mol/l, zużywając na to 19,41 ml. Jaka była procentowa zawartość As_2O_3 w trutce?

3.61. Siarczki oznaczano jodometrycznie. Do roztworu zawierającego jony S^{2-} odmierzone 50 ml roztworu jodu o stężeniu 0,050 mol/l. Nadmiar jodu odmiareczkowano roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,1 mol/l, zużywając na to 17,84 ml. Ile siarczków było w badanym roztworze?

3.62. Siarkę siarczkową oznaczano w pewnym mineralu. Odważkę o masie 0,2184 g wprowadzono do 50 ml roztworu jodu o stężeniu 0,05 mol/l. Następnie roztwór zakwaszono. Wydzielony siarkowodór przereagował z jodem. Nadmiar jodu odmiareczkowano roztworem tiosiarczanu o stężeniu 0,1 mol/l, zużywając na to 22,43 ml. Jaka była procentowa zawartość siarczki siarkowej w badanym mineralu?

3.63. Siarczany(IV) oznaczano jodometrycznie. Do 50 ml roztworu jodu o stężeniu 0,05 mol/l wprowadzono 25 badanego roztworu. Nadmiar jodu odmiareczkowano tiosiarczanem, zużywając na to 21,43 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,1 mol/l. Jakie było stężenie siarczanów(IV), wyrażone jako stężenie H_2SO_3 w mg/ml?

3.64. Zawartość jodanu(V) potasu w odczynniku oznaczano następująco. Odważkę o masie 0,1238 g rozpuszczono w wodzie, dodano nadmiar roztworu KI, po czym roztwór zakwaszono. Wydzielony jod odmiareczkowano 33,14 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,1 mol/l. Jaka była procentowa zawartość KIO_3 w badanym odczynniku?

3.65. Cynk oznaczano w preparacie farmaceutycznym. Odważkę próbki o masie 0,7415 g roztopiono, cynk strącono w postaci siarczku cynku, który odsączono i wprowadzono do 50 ml roztworu jodu o stężeniu 0,0504 mol/l. Po zakwaszeniu roztworu siarczek cynku rozkłada się, wydzielając siarkowodór, który reaguje z jodem. Nieprzereagowany jod odmiareczkowano roztworem tiosiarczanu o stężeniu 0,0754 mol/l. Jaka była procentowa zawartość cynku w badanym preparacie, jeżeli zużyto 19,43 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.66. Oznaczano zawartość siarkowodoru w pewnym gazie. W tym celu przepuszczono 100 l tego gazu przez płuczkę zawierającą 50 ml roztworu jodu o stężeniu 0,0484 mol/l. Następnie zawartość płuczki zmiareczkowano roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu 0,0894 mol/l, zużywając 24,32 ml. Jaka była zawartość H_2S w badanym gazie w mg/l? W obliczeniach przyjmując warunki normalne gazów.

3.67. Oznaczano zawartość aldehydu mrówkowego w formalinie. Odważkę próbki o masie 0,1428 g wprowadzono do kolby stożkowej i zalkalizowano. Następnie zmiareczkowano roztworem jodu o stężeniu 0,1045 mol/l. Jaka była procentowa zawartość HCHO w formalinie, jeżeli zużyto 16,65 ml roztworu jodu?

3.68. Ile należy odważyć stałego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aby otrzymać 0,5 l roztworu tiosiarczanu o stężeniu 0,1 mol/l?

3.5. Analiza strąceniowa

Analiza strąceniowa wykorzystuje reakcje, w których jeden z produktów jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Punkt końcowy miareczkowania wyznacza najczęściej barwna reakcja nadmiaru titranta ze wskaźnikiem. Wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania jest utrudnione przez osad w naczyniu reakcyjnym.

W analizie strąceniowej bardzo popularne są dwie metody oznaczania. Pierwsza to metoda Mohra. Polega ona na bezpośrednim miareczkowaniu substancji tworzących trudnorozpuszczalne osady z azotanem(V) srebra, który jest titrantem.

Druga metoda to metoda Volharda. Jest to metoda miareczkowania odwrotnego. Do roztworu dodaje się nadmiar azotanu(V) srebra, który odmiareczkowuje się roztworem tiocyjanianu (SCN^-). Obie metody są stosowane do oznaczania tych samych substancji.

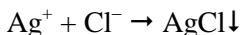
Obliczanie wyniku analizy w analizie strąceniowej nie różni się w sposób zdecydowany od innych działów chemii analitycznej.

3.5.1. Przykłady

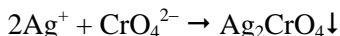
Przykład 3.16. Chlorki oznaczano metodą Mohra. Odważkę soli zawierającej chlorki o masie 0,6471 g rozpuszczono w wodzie. Na odmiareczkowanie chlorków zużyto 31,75 ml roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 0,1 mol/l. Jaka była procentowa zawartość chlorków w badanej próbce soli?

Rozwiązanie

W czasie oznaczania chlorków zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Po przekroczeniu punktu równoważnikowego, czyli gdy w roztworze nie będzie już jonów chlorkowych, titrant reaguje ze wskaźnikiem (K_2CrO_4) zgodnie z równaniem reakcji:



Powoduje to zmianę barwy zawiesiny z zielonożółtej pochodzącej od K_2CrO_4 , na żółtawą pochodzącą od pojawiającego się Ag_2CrO_4 . Sam chromian(VI) srebra jest brunatnoczerwony. Miareczkowanie jednak do tak wyraźnej barwy powoduje znaczne przemiareczkowanie. Jako punkt końcowy najlepiej przyjąć moment, w którym miareczkowana zawiesina uzyskuje po raz pierwszy „ciepły” odcień. Należy również pamiętać, że po przekroczeniu punktu końcowego miareczkowania zmienia się również postać osadu. Ze względu na zmianę ładunku elektrycznego osadu następuje pojawienie się wyraźnych kłaczków. Mechanizm tego procesu jest dokładniej wyjaśniony przy opisie oznaczania chlorowców metodą Fajansa.

Ilość moli azotanu(V) srebra zużyta do punktu końcowego miareczkowania wyliczamy z zależności:

$$n_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{PK}} = 0,01 \text{ mol/l} \cdot 31,75 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,175 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość ta jest równoważna ilości chlorków obecnych w roztworze, a pochodzących z badanej próbki:

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Cl}^-}$$

A masę chlorków możemy wyliczyć dalej jako:

$$m_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Cl}^-} \cdot M_{\text{Cl}^-} = 3,175 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 35,453 \text{ g/mol} = 11,256 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

A zawartość procentowa chlorków w badanej soli wynosi:

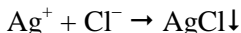
$$\% \text{Cl}^- = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{11,256 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,6471 \text{ g}} \cdot 100\% = 1,74\%$$

Zawartość chlorków w badanej próbce wynosi 1,74%.

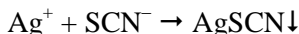
Przykład 3.17. Bromki oznaczano metodą Volharda. W tym celu odważył próbkę o masie 0,3115 g rozpuszczono w wodzie. Do tak otrzymanego roztworu dodano 20 ml roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 0,0750 mol/l. Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano 15,68 ml roztworu rodanku o stężeniu 0,0545 mol/l. Jaka była procentowa zawartość bromków w badanej próbce?

Rozwiązanie

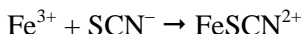
Oznaczanie chlorowców metodą Volharda jest metodą miareczkowania odwrotnego. Polega to na dodaniu nadmiaru pierwszego roztworu mianowanego i następnie odmiareczkowania go drugim roztworem mianowanym. Po dodaniu roztworu azotanu(V) srebra zachodzi reakcja chemiczna:



Następnie następuje właściwy etap miareczkowania, w którym zachodzi kolejna reakcja:



Punkt końcowy wyznacza pojawiające się czerwone zabarwienie pochodzące od kompleksu żelaza(III) z nadmiarem titranta, zgodnie z równaniem reakcji:



Ilość moli bromków obecnych w badanej próbce wyliczamy z zależności:

$$\begin{aligned} n_{\text{Br}^-} &= n_{\text{AgNO}_3} - n_{\text{SCN}^-} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_1 - c_{\text{SCN}^-} \cdot V_{\text{PK}} \\ n_{\text{Br}^-} &= 0,0750 \text{ mol} / 1 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ l} - 0,0545 \text{ mol} / 1 \cdot 15,68 \cdot 10^{-3} \text{ l} \\ n_{\text{Br}^-} &= 0,6454 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

A masę bromków możemy wyliczyć dalej jako:

$$m_{\text{Br}^-} = n_{\text{Br}^-} \cdot M_{\text{Br}^-} = 0,6454 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 79,904 \text{ g/mol} = 51,57 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

A zawartość procentowa bromków w badanej soli wynosi:

$$\% \text{Br}^- = \frac{m_{\text{Br}^-}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{51,57 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,3115 \text{ g}} \cdot 100\% = 16,56\%$$

Badana próbka zawierała 16,56% bromków.

3.5.2. Zadania

3.69. Ile czystego srebra potrzeba odważyć, aby po rozpuszczeniu go w HNO_3 otrzymać 1 l roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l?

3.70. Ile chemicznie czystego stałego AgNO_3 należy odważyć, aby otrzymać 0,5 l roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/l?

3.71. Jakie jest stężenie roztworu AgNO_3 , jeżeli na zmiareczkowanie odważki KCl o masie 0,4875 g zużyto 25,8 ml tego roztworu?

3.72. Roztwór rodanku amonu sporządzono z rozpuszczenia około 2 g krystalicznego NH_4SCN w 0,5 l wody. Aby ustalić miano tego roztworu, miareczkowano trzy porcje o objętości po 25 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,0498 mol/l.

Do zmiany barwy wskaźnika zużyto kolejno: 28,10 ml; 28,18 ml i 28,06 ml. Jakiego było miano roztworu NH_4SCN ?

3.73. Aby oznaczyć zawartość chlorków w pewnej próbce, jej odważkę o masie 0,4518 g miareczkowano roztworem AgNO_3 o stężeniu 0,0545 mol/l. Do punktu końcowego zużyto 31,82 ml roztworu titranta. a) Jaka była procentowa zawartość chlorków w badanej próbce? b) Zakładając, że chlorki pochodzą tylko od chlorku sodu, jaka jest zawartość NaCl w badanej próbce?

3.74. Aby oznaczyć procentową zawartość chlorków w pewnej substancji, odważkę o masie 0,4314 g rozpuszczono w wodzie. Po dodaniu 25 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,0521 mol/l, nadmiar roztworu azotan(V) srebra odmiareczkowano roztworem NH_4SCN o stężeniu 0,0485 mol/l, zużywając na to 11,13 ml roztworu rodanku. Oblicz tę zawartość chlorków.

3.75. Tiocyjaniany oznaczano metodą Volharda. Odważkę badanej próbki o masie 0,4182 g rozpuszczono w wodzie. Do roztworu tego dodano 25 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu 0,05 mol/l. Następnie odmiareczkowano go roztworem NH_4SCN o stężeniu 0,0485 mol/l, zużywając 19,35 ml. Wiedząc, że rodanek w próbce był tylko w postaci NH_4SCN , oblicz procentową zawartość rodanku amonu.

3.76. Stała mieszanina zawiera tylko KCl i NaSCN . Odważkę o masie 0,2114 g rozpuszczono w wodzie i miareczkowano roztworem AgNO_3 o stężeniu 0,10 mol/l. Jaki był skład procentowy mieszaniny, jeżeli zużyto 26,64 ml roztworu azotan(V) srebra.

3.77. Chlorki oznaczano w odważce pewnej substancji o masie 0,4519 g. Na zmiareczkowanie roztworem AgNO_3 zużyto 24,13 ml. Na zmiareczkowanie tym samym titrantem odważki KCl o masie 0,1563 g zużyto 28,51 ml roztworu. Jaka była procentowa zawartość chlorków w badanej próbce?

3.78. Cynk można oznaczać strącaniowo, miareczkując roztwór zawierający jony Zn^{2+} roztworem heksacyjanożelazanu(II) potasu zgodnie z równaniem reakcji:



Odważkę próbki o masie 0,3517 g roztworzono, po czym miareczkowano go roztworem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zużywając 28,17 ml. Jaka jest procentowa zawartość cynku w badanej próbce, jeżeli na zmiareczkowanie roztworu otrzymanego z rozтворzenia 0,1248 g czystego metalicznego cynku zużyto 18,34 ml stosowanego w oznaczeniu roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

3.79. Cynk oznaczano z heksacyjanożelazanem(II) potasu (patrz zadanie poprzednie). Odważkę próbki o masie 0,4513 g rozpuszczono i miareczkowano roztworem

$K_4[Fe(CN)_6]$ o stężeniu 0,05 mol/l. Jaka była procentowa zawartość cynku w badanej próbce, jeżeli zużyto 24,17 ml titranta?

3.80. Kadm można oznaczać, miareczkując z heksacyjanożelazianem(II) potasu. Strącający się osad ma skład $Cd_5K_6[Fe(CN)_6]_4$. Odważkę próbki zawierającej kadm o masie 0,8514 g przeprowadzono do roztworu. Na zmiareczkowanie kadmu zużyto 31,18 ml roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$ o stężeniu 0,05 mol/l. Jaka była procentowa zawartość kadmu w badanej próbce?

3.81. Odważkę mieszaniny NaCl i $CaCl_2$ o masie 0,3584 g rozpuszczono w wodzie i dodano 25 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,5 mol/l. Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano 24,69 ml roztworu NH_4SCN o stężeniu 0,25 mol/l. Jaki był skład procentowy badanej mieszaniny?

3.82. Równomolową mieszaninę NaCl i KCl miareczkowano metodą Volharda. Do rozpuszczonej próbki dodano 50 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,1 mol/l. Nadmiar jonów srebra odmiareczkowano roztworem NH_4SCN o stężeniu 0,1 mol/l. Jaka powinna być masa odważki, jeżeli roztworu rodanku powinniśmy zużyć od 20 do 35 ml?

3.83. Badana próbka zawiera 6% wagowych chlorków. Jaką masę musi mieć odważka badanej próbki, jeżeli w metodzie Mohra można zużyć od 15 do 35 ml roztworu $AgNO_3$ o stężeniu 0,025 mol/l?

4. ANALIZA TECHNICZNA

Analiza techniczna jest działem chemii analitycznej zajmującej się analizą surowców, półproduktów, produktów przemysłowych i surowców pomocniczych. Najczęściej są wykonywane analizy znormalizowane, aby zminimalizować subiektywność wyników. Poniżej przedstawiono kilka różnych typowych analiz stosowanych w analizie technicznej.

4.1. Oznaczanie liczb charakterystycznych tłuszczów

Liczba kwasowa (LK) oznacza liczbę miligramów wodorotlenku potasu, która potrzebna jest do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 gramie tłuszczu. Liczba kwasowa charakteryzuje świeżość tłuszczu. Wraz z czasem, przy dostępie tlenu, tłuszcz jęlczeje, czyli podlega hydrolizie. Z tłuszczu powstaje gliceryna i wolne kwasy tłuszczowe. Im większa liczba kwasowa, tym bardziej zjełczały jest analizowany tłuszcz. Jednocześnie wzrastają właściwości korozyjne.

Liczbę kwasową określa się, miareczkując tłuszcz rozpuszczony w rozpuszczalnikach organicznych za pomocą wodnego lub alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu. Jako wskaźnik stosuje się fenoloftaleinę lub tymoloftaleinę.

Liczba zmydlania (LZ) oznacza liczbę miligramów wodorotlenku potasu, która jest potrzebna do zmydlenia 1 grama tłuszczu i zobojętnienia w nim wolnych kwasów tłuszczowych. Liczba zmydlania zależy od średniej masy cząsteczkowej kwasów tłuszczowych wchodzących w skład tłuszczu. Im wyższa liczba zmydlania, tym mniejsza masa cząsteczkowa kwasu tłuszczowego. Na liczbę zmydlania mogą również wpływać dodatki nie ulegające zmydlaniu. Ich obecność zmniejsza liczbę zmydlania.

Liczbę zmydlania oznacza się, poddając najpierw tłuszcz zmydleniu za pomocą alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu, którego nieużyty nadmiar odmiareczkowuje się następnie za pomocą alkoholowego roztworu kwasu solnego. Jako wskaźnik stosuje się fenoloftaleinę lub tymoloftaleinę.

Liczba estrowa (LE) oznacza liczbę miligramów wodorotlenku potasu, która jest potrzebna do zmydlenia 1 g tłuszczu. Liczby estrowej się nie oznacza, tylko oblicza z zależności:

$$LE = LZ - LK$$

Liczba estrowa, tak jak liczba zmydlenia, określa średnią masę cząsteczkową kwasów tłuszczowych wchodzących w skład tłuszczu.

Liczba jodowa (LJ) oznacza liczbę gramów fluorowca, w przeliczeniu na jod, która zostaje przyłączona do 100 g tłuszczu. Liczba ta wyraża stopień nienasylenia wiązań wyższych kwasów tłuszczowych wchodzących w skład tłuszczu.

Oznaczanie liczby jodowej przeprowadza się najczęściej metodą Wijsa, Kaufmanna lub Hanusa.

Metoda Wijsa polega na dodaniu do analizowanej próbki tłuszczu nadmiaru chlorku jodu (lub trichlorku jodu) rozpuszczonego w lodowatym kwasie octowym. Chlorowce przyłączają się do wiązań wielokrotnych. Nadmiar chlorku jodu usuwa się, dodając jodku potasu, który wydzieli jod. Wydzielony jod odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Reakcje chemiczne zachodzące podczas oznaczania liczby jodowej za pomocą metody Wijsa przedstawiono w przykładzie 4.5.

Metoda Kaufmanna polega na wprowadzeniu do próbki tłuszczu roztworu bromu. Dalej postępuje się jak w metodzie Wijsa.

W metodzie Hanusa jako odczynnik stosuje się bromek jodu. Dalszy tok postępowania jest analogiczny jak w metodzie Wijsa. Reakcje chemiczne zachodzące podczas oznaczania liczby jodowej za pomocą metody Hanusa przedstawiono w przykładzie 4.4.

Liczba nadtlenkowa (LOO) jest to ilość mililitrów mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu potrzebna do odmiareczkowania jodu wydzielonego z roztworu jodku potasu w wyniku działania nadtlenków zawartych w 1 kg tłuszczu.

Liczba nadtlenkowa jest miarą zawartości nadtlenków i tym samym może być traktowana jako wskaźnik utlenienia (zjełczenia) tłuszczu. Wyraża się ją w milirównoważnikach tlenu (z wiązań nadtlenkowych) zawartych w kilogramie tłuszczu. Aby ilość mililitrów mianowanego roztworu tiosiarczanu odpowiadała milirównoważnikom tlenu, stężenie tiosiarczanu musi wynosić 0,002 mol/l dla próbki o masie 2 g.

4.1.1. Przykłady

Przykład 4.1. Do suchej kolby stożkowej odważono 5,0154 g tłuszczu. Odważkę rozpuszczono w 50 ml mieszaniny alkoholu etylowego i eteru dietylowego. Tak otrzymany roztwór miareczkowano wobec fenoloftaleiny, zużywając do zmiany barwy wskaźnika 8,47 ml roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu 0,1 mol/l. Jaka była liczba kwasowa badanego tłuszczu?

Rozwiązanie

Masa wodorotlenku potasu zużyta w czasie miareczkowania jest równa:

$$m_{\text{KOH}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}}$$

$$m_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ mol} / 1 \cdot 8,47 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 56,105 \text{ g} / \text{mol} = 47,52 \text{ mg}$$

Możemy teraz obliczyć liczbę kwasową:

$$\text{LK} = \frac{m_{\text{KOH}}}{m_{\text{próbka}}} = \frac{47,52 \text{ mg}}{5,0154 \text{ g}} = 9,48 \text{ mg KOH} / \text{g}$$

Liczba kwasowa badanego tłuszczu wynosiła 9,48 mg KOH na 1 g tłuszczu.

Przykład 4.2. Liczbę zmydlania oleju rzepakowego wyznaczono w sposób następujący. Do kolby stożkowej ze szlifem odważono 2,2145 g tłuszczu. Następnie do kolby odmierzone pipetą 25 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu około 0,5 mol/l. Na kolbę nałożono chłodnicę zwrotną i ustawiono na wrzącej łaźni wodnej na około jedną godzinę. Po tym czasie kolbę zdjęto z łaźni i miareczkowano na gorąco roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,5004 mol/l, na co zużyto 10,85 ml. Równolegle miareczkowano ślepą próbę. Na miareczkowanie 25 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu około 0,5 mol/l zużyto 24,32 ml roztworu titranta. Jaka była liczba zmydlania badanego tłuszczu?

Rozwiązanie

Liczba moli kwasu solnego zużyta na ślepą próbę:

$$n_{\text{HCl}}^{\circ} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}^{\circ} = 0,5004 \text{ mol} / 1 \cdot 24,32 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 12,170 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli kwasu solnego zużyta na zmiareczkowanie badanego oleju:

$$n_{\text{HCl}}' = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}' = 0,5004 \text{ mol} / 1 \cdot 10,85 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 5,429 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli wodorotlenku potasu zużyta na zmydlenie (hydrolizę) badanego tłuszczu jest równa liczbie moli kwasu solnego równej różnicy kwasu zużytej na zmiareczkowanie ślepej próby i próbki badanego oleju:

$$n_{\text{KOH}} = n_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}^{\circ} - n_{\text{HCl}}'$$

$$n_{\text{KOH}} = 12,170 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 5,429 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,741 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A masa zużytego KOH wynosi:

$$m_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}} = 6,741 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 56,105 \text{ g} / \text{mol} = 378,204 \text{ mg}$$

Możemy teraz obliczyć liczbę zmydlania:

$$LZ = \frac{m_{\text{KOH}}}{m_{\text{próbka}}} = \frac{378,204 \text{ mg}}{2,2145 \text{ g}} = 170,8 \text{ mg KOH / g}$$

Liczba zmydlenia badanego tłuszczu wynosiła 170,8 mg KOH na 1 g tłuszczu.

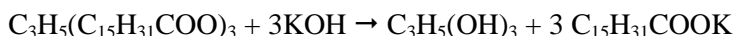
Przykład 4.3. Jaka jest teoretyczna liczba zmydlenia glicerydu tripalmitynowego?

Rozwiązanie

Masa molowa glicerydu tripalmitynowego o wzorze sumarycznym $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3$ wynosi 807,339 g/mol. W 1 gramie tłuszczu liczba moli tłuszczu jest równa:

$$n_t = \frac{m_t}{M_t} = \frac{1 \text{ g}}{807,339 \text{ g / mol}} = 1,239 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reakcja zmydlenia z wodorotlenkiem potasu przebiega zgodnie z równaniem reakcji chemicznej:



Liczba moli KOH potrzebna do zmydlenia 1 g glicerydu tripalmitynowego w takim razie jest równa:

$$n_{\text{KOH}} = 3 \cdot n_t = 3 \cdot 1,239 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,717 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A masa wodorotlenku potasu potrzebna do zmydlenia 1 grama glicerydu tripalmitynowego wynosi:

$$m_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}} = 3,717 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 56,105 \text{ g / mol} = 208,5 \text{ mg}$$

możemy teraz obliczyć liczbę zmydlenia:

$$LZ = \frac{m_{\text{KOH}}}{m_{\text{próbka}}} = \frac{208,5 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 208,5 \text{ mg KOH / g}$$

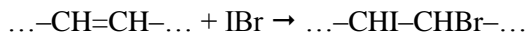
Teoretyczna liczba zmydlenia glicerydu tripalmitynowego wynosi 208,5 mg KOH na 1 g glicerydu.

Przykład 4.4. Liczbę jodową oleju rzepakowego wyznaczono metodą Hanusa. Odważkę oleju o masie 0,2541 g odważono w naczynku wagowym. Olej wraz z naczynkiem przeniesiono do kolby stożkowej o pojemności 500 ml z doszlifowanym korkiem i dodano 10 ml chloroformu w celu rozpuszczenia tłuszczu. Następnie odmierzone pipetą 25 ml odczynnika Hanusa (10 g bromku jodu w 500 ml lodowatego kwasu octowego). Kolbę natychmiast zamknięto korkiem zwilżonym kroplą roztworu jodku potasu o stężeniu 10%. Zawartość kolby delikatnie wymieszano i odstawiono na pół godziny w ciemnym miejscu. Po tym czasie do kolby dodano 20 ml roztworu jodku potasu o stężeniu około 10%

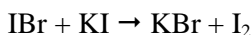
i 150 ml wody destylowanej. Zawartość kolby miareczkowano roztworem tiosiarczuanu sodu o stężeniu 0,1093 mol/l, zużywając 26,54 ml. Równolegle wykonano ślepą próbę, postępując identycznie, z tym że nie odważano oleju. Na miareczkowanie ślepej próby zużyto 44,24 ml roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Jaka była liczba jodowa badanego oleju rzepakowego?

Rozwiązanie

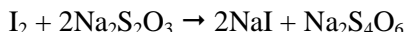
Bromek jodu (odczynnik Hanusa) reaguje z wiązaniami wielokrotnymi zgodnie z równaniem reakcji:



Nadmiar odczynnika Hanusa reaguje z jodkiem potasu zgodnie z równaniem reakcji chemicznej:



Jodek potasu jest dodawany w znacznym nadmiarze, żeby rozpuścić w sobie powstający jod. W innym przypadku łatwo lotny jod mógłby opuścić naczynie reakcyjne. Powstały jod odmiareczkuje się następnie mianowanym roztworem tiosiarczuanu sodu:



Liczba moli tiosiarczuanu zużyta podczas miareczkowania ślepej próby:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\circ} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\circ} = 0,1093 \text{ mol/l} \cdot 44,24 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 4,835 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli jodu, która odpowiada tej ilości tiosiarczuanu:

$$n_{\text{I}_2}^{\circ} = n_{\text{IBr}}^{\circ} = \frac{1}{2} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\circ} = \frac{1}{2} \cdot 4,835 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,418 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli tiosiarczuanu zużyta podczas miareczkowania badanej próby:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}' = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}' = 0,1093 \text{ mol/l} \cdot 26,54 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 2,901 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli jodu, która odpowiada tej ilości tiosiarczuanu:

$$n_{\text{I}_2}' = n_{\text{IBr}}' = \frac{1}{2} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}' = \frac{1}{2} \cdot 2,901 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,450 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli bromku jodu, która została przyłączona do wiązań wielokrotnych równa jest różnicy między wyliczoną ilością bromku jodu oznaczoną w ślepej próbie a badanej próbce:

$$n_{\text{IBr}} = n_{\text{IBr}}^{\circ} - n_{\text{IBr}}' = 2,418 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,450 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,968 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa jodu, odpowiadająca ilości bromku jodu, który został przyłączony do wiązań wielokrotnych wynosi:

$$m_{\text{I}_2} = n_{\text{IBr}} \cdot M_{\text{I}_2} = 0,968 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 253,808 \text{ g/mol} = 245,69 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Możemy teraz obliczyć liczbę jodową:

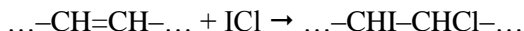
$$LJ = \frac{m_{I_2} \cdot 100}{m_{\text{próbka}}} = \frac{245,69 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \text{ g}}{0,2541 \text{ g}} = 96,7 \text{ g } I_2 / 100 \text{ g}$$

Liczba jodowa badanego oleju wynosiła 96,7 g I_2 na 100 g oleju.

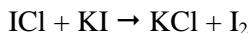
Przykład 4.5. Liczbę jodową w biodieslu oznaczono metodą Wijsa, zgodnie z normą EN 14111 następująco. Odważkę 0,1548 g biodiesla rozpuszczono w 20 ml lodowatego kwasu octowego i dodano 25 ml odczynnika Wijsa (chlorek jodu w lodowatym kwasie octowym). Po 5 minutach dodano 15 ml roztworu jodku potasu. Uwolniony jod miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,100 mol/l. Na zmiareczkowanie badanej próby zużyto 33,79 ml, a na zmiareczkowanie ślepej próby zużyto 47,71 ml roztworu titranta. Jaka była liczba jodowa badanego biodiesla?

Rozwiązanie

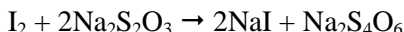
Chlorek jodu (odczynnik Wijsa) reaguje z wiązaniami wielokrotnymi zgodnie z równaniem reakcji:



Nadmiar odczynnika Wijsa reaguje z jodkiem potasu zgodnie z równaniem reakcji chemicznej:



Jodek potasu dodawany jest w znacznym nadmiarze, żeby rozpuścić w sobie powstający jod. W innym przypadku łatwo lotny jod mógłby opuścić naczynie reakcyjne. Powstały jod odmiareczkowuje się następnie mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu:



Liczba moli tiosiarczanu zużyta podczas miareczkowania ślepej próby:

$$n_{Na_2S_2O_3}^{\circ} = c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}^{\circ} = 0,100 \text{ mol/l} \cdot 47,71 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 4,771 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli jodu, która odpowiada tej ilości tiosiarczanu:

$$n_{I_2}^{\circ} = n_{ICl}^{\circ} = \frac{1}{2} n_{Na_2S_2O_3}^{\circ} = \frac{1}{2} \cdot 4,771 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,3855 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli tiosiarczanu zużyta podczas miareczkowania badanej próby:

$$n_{Na_2S_2O_3}^{\prime} = c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}^{\prime} = 0,100 \text{ mol/l} \cdot 33,79 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,379 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli jodu, która odpowiada tej ilości tiosiarczanu:

$$n_{I_2}^{\prime} = n_{ICl}^{\prime} = \frac{1}{2} n_{Na_2S_2O_3}^{\prime} = \frac{1}{2} \cdot 3,379 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,6895 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczba moli chlorku jodu, która została przyłączona do wiązań wielokrotnych równa jest różnicy między wyliczoną ilością bromku jodu oznaczoną w ślepej próbie a badanej próbce:

$$n_{\text{ICl}} = n_{\text{ICl}}^{\circ} - n_{\text{ICl}}' = 2,3855 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1,6895 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,696 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa jodu, odpowiadająca ilości chlorku jodu, który został przyłączony do wiązań wielokrotnych wynosi:

$$m_{\text{I}_2} = n_{\text{ICl}} \cdot M_{\text{I}_2} = 0,696 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 253,808 \text{ g/mol} = 176,65 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Możemy teraz obliczyć liczbę jodową:

$$\text{LJ} = \frac{m_{\text{I}_2} \cdot 100}{m_{\text{próbka}}} = \frac{176,65 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 100 \text{ g}}{0,1548 \text{ g}} = 114,1 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$$

Liczba jodowa badanego biodiesla wynosiła 114,1 g I₂ na 100 g.

Przykład 4.6. W celu oznaczenia liczby nadtlenkowej odważono 2,0145 g oleju rzepakowego i przeniesiono do kolby stożkowej. Do kolby dodano 10 ml chloroformu, mieszano do całkowitego rozpuszczenia się tłuszczu, dodano 15 ml kwasu octowego, 1 ml roztworu jodku potasu, po czym zamknięto szlifowanym korkiem. Przez minutę mieszano zawartość kolby, po czym odstawiono na pięć minut w ciemne miejsce. Po tym czasie dodano 75 ml wody destylowanej, splukując dokładnie korek i ścianki kolby. Dodano 5 kropel roztworu skrobi i po wymieszaniu miareczkowano roztworem tiosiarczanu o stężeniu 0,002 mol/l. Na odmiareczkowanie badanej próbki zużyto 4,47 ml roztworu titranta, natomiast na odmiareczkowanie ślepej próby zużyto 0,07 ml tego samego roztworu titranta. Jaka była liczba nadtlenkowa badanego oleju?

Rozwiązanie

Metoda I

Z definicji liczba nadtlenkowa to ilość milirównoważników aktywnego tlenu w kilogramie badanego tłuszczu. Jeden milirównoważnik aktywnego tlenu odpowiada 1 ml roztworu tiosiarczanu o stężeniu 0,002 mol/l. Liczbę nadtlenkową wyliczamy ze wzoru:

$$\text{LOO} = \frac{0,002 \cdot (V - V_0) \cdot 1000}{m}$$

gdzie: V – objętość roztworu tiosiarczanu na odmiareczkowanie próbki,
V₀ – objętość roztworu tiosiarczanu na odmiareczkowanie ślepej próby,
m – masa próbki,
1000 – przeliczenie LOO na kilogram oleju,
0,002 – stężenie roztworu tiosiarczanu.

Podstawiając dane, otrzymujemy:

$$\text{LOO} = \frac{0,002 \cdot (4,47 - 0,07) \cdot 1000}{2,0145} = 4,37$$

Badany olej rzepakowy miał liczbę nadtlenną 4,37 (milorównoważnika aktywnego tlenu w kilogramie oleju).

Metoda II

Druga definicja liczby nadtlenną mówi, że jest ona równa ilości mililitrów tiosiarczanu o stężeniu 0,002 mol/l.

W naszym zadaniu ilość tiosiarczanu zużyta na odmiareczkowanie próbki oleju wynosi:

$$V - V_0 = 4,47 \text{ ml} - 0,07 \text{ ml} = 4,40 \text{ ml}$$

Ponieważ masa odważki nie jest równa dokładnie 2 g, należy przeliczyć zużytą objętość roztworu tiosiarczanu z masy odważki w naszym przykładzie na 2 g.

$$\frac{4,40 \text{ ml} - 2,0145 \text{ g}}{\text{LOO} - 2 \text{ g}} \\ \text{LOO} = 4,37 \text{ ml}$$

Badany olej rzepakowy miał liczbę nadtlenną 4,37 (milorównoważnika aktywnego tlenu w kilogramie oleju).

Gdyby zakładać, że definicja ma być dalej prawdziwa przy odważaniu do badań 1 g tłuszczu, roztwór tiosiarczanu powinien mieć stężenie 0,001 mol/l.

4.1.2. Zadania

4.1. Do suchej kolby stożkowej odważono 10,0435 g tłuszczu. Odważkę rozpuszczono w 50 ml mieszaniny alkoholu etylowego i eteru dietylowego. Tak otrzymany roztwór miareczkowano roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 0,1015 mol/l. Do zmiany barwy fenoloftaleiny zużyto 6,14 ml roztworu KOH. Jaka była liczba kwasowa badanego tłuszczu?

4.2. Liczbę kwasową biodiesla sprawdzano zgodnie z normą EN 14104 następująco. Odważkę paliwa o masie 14,3244 g rozpuszczono w 50 ml mieszaniny bioetanolu i eteru dietylowego (1:1), którą następnie miareczkowano alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 0,1 mol/l. Aby paliwo spełniało normę PN-EN 14214, liczba kwasowa musi być mniejsza od 0,5 mg KOH/g. Czy badane paliwo spełnia normę, jeżeli na zmiareczkowanie próbki zużyto 0,52 ml roztworu KOH?

4.3. Liczbę zmydlania masła krowiego wyznaczono, odważając do kolby stożkowej ze szlifem 2,4514 g, dodając 25 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku

potasu o stężeniu 0,500 mol/l i ogrzewając pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Następnie odmiareczkowano zawartość kolby stożkowej roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,5084 mol/l, zużywając na to 5,48 ml. Jaka była liczba zmydlenia badanego masła?

4.4. Jaka będzie teoretyczna liczba zmydlenia glicerydu tristearynowego?

4.5. Jaka będzie teoretyczna liczba zmydlenia glicerydu trioleinowego?

4.6. Liczba zmydlenia pewnego tłuszczu wynosi 195,5 mg KOH/g. Ile będzie potrzeba kilogramów stałego wodorotlenku sodu na zmydlenie 1 tony tego tłuszczu?

4.7. Ile litrów roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 40,0% ($d = 1,438$ g/ml) należy użyć, aby całkowicie zmydlić 500 kg tłuszczu, którego liczba zmydlenia wynosi 203,2 mg KOH/g?

4.8. Dla pewnego tłuszczu wyznaczono liczbę kwasową, która wyniosła 45,2 mg KOH/g i liczbę zmydlenia, która wyniosła 208,5 mg KOH/g. Jaka część tłuszczu, w procentach masowych, zjełczała (uległa hydrolizie)?

4.9. Gliceryd olejo-palmityno-stearynowy ma liczbę kwasową 8,5 mg KOH/g. Jaka część tego glicerydu uległa hydrolizie?

4.10. Liczbę jodową masła krowiego oznaczano metodą Hanusa. Odważkę masła o masie 0,6113 g wprowadzono do kolby stożkowej, do której dodano 10 ml chloroformu (w celu rozpuszczenia masła), a następnie (pipetą) 25 ml odczynnika Hanusa (10 g bromku jodu w 500 ml lodowatego kwasu octowego). Kolbę zamknięto korkiem i odstawiono na 0,5 godziny w ciemne miejsce. Po tym czasie do kolby dodano 20 ml 10% roztworu jodku potasu i miareczkowano roztworem tiosiarczanu o stężeniu 0,1104 mol/l, na co zużyto 34,04 ml. Na ślełą próbę zużyto 47,13 ml tego samego titranta. Jaka była liczba jodowa badanego masła?

4.11. Liczbę jodową w oleju sojowym oznaczono metodą Wijsa. Odważkę oleju o masie 0,2108 g rozpuszczono w 20 ml lodowatego kwasu octowego i dodano 25 ml odczynnika Wijsa. Po 5 minutach dodano 15 ml roztworu jodku potasu. Wydzielony jod miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1087 mol/l. Na zmiareczkowanie badanej próby oleju zużyto 26,49 ml, a na zmiareczkowanie ślepej próby zużyto 45,49 ml roztworu titranta. Jaka była liczba jodowa badanego oleju?

4.12. Liczbę jodową w margarynie oznaczono metodą Kaufmanna. Odważkę margaryny o masie 1,0494 g rozpuszczono w rozpuszczalniku organicznym i dodano 25 ml odczynnika Kaufmanna (roztwór bromu w metanolu, nasycony

bromkiem sodu). Następnie dodano 20 ml roztworu jodku potasu. Wydzielony jod miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1105 mol/l. Na zmiareczkowanie badanej próbki zużyto 35,22 ml, a na zmiareczkowanie ślepej próby 41,35 ml roztworu titranta. Jaka była liczba jodowa badanej margaryny?

4.13. Olej rzepakowy ma liczbę jodową 105,4 g I_2 /100 g. Ile m³ wodoru mierzonego w warunkach normalnych, potrzeba na całkowite uwodornienie 1 tony tego oleju?

4.14. Olej słonecznikowy o liczbie jodowej 91,2 g I_2 /100 g utwardzono. Otrzymana margaryna miała liczbę jodową 8,2 g I_2 /100 g. Jaki procent wiązań wielokrotnych został wysycany przez wodór?

4.15. Z oleju słonecznikowego o liczbie jodowej 91,2 g I_2 /100 g otrzymano margarynę o liczbie jodowej 8,2 g I_2 /100 g. a) Ile dm³ wodoru, mierzonego w warunkach normalnych, potrzeba na uwodornienie 1 kg tego oleju? b) O ile procent wzrosła masa margaryny w stosunku do oleju?

4.16. Liczbę jodową oznaczano w oleju słonecznikowym i margarynie otrzymanej z tego oleju. Odważył olej o masie 0,2215 g oraz margaryny o masie 2,5418 g rozpuszczono w oddzielnych kolbach stożkowych w porcjach 10 ml chloroformu. Po dodaniu 25 ml odczynnika Hanusa kolby odstawiano na pół godziny w ciemne miejsce, po czym miareczkowano roztworem tiosiarczanu o stężeniu 0,0984 mol/l. Na miareczkowanie próbki oleju zużyto 24,46 ml, na próbkę margaryny 38,72 ml, a na ślepą próbę 42,14 ml roztworu $Na_2S_2O_3$. Jaki był stopień uwodornienia wiązań wielokrotnych w margarynie pochodzącej z oleju słonecznikowego?

4.17. W smalcu wieprzowym oznaczano liczbę estrową. Odważył smalcu o masie 5,0134 g rozpuszczono w 50 ml rozpuszczalnika organicznego i miareczkowano roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 0,0945 mol/l, zużywając 7,87 ml. Następnie odważono 1,8969 g smalcu, zalano 25 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu około 0,5 mol/l i gotowano pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Po tym czasie gorący roztwór miareczkowano roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,5045 mol/l, zużywając 11,22 ml. Równolegle zmiareczkowano 25 ml alkoholowego roztworu KOH o stężeniu około 0,5 mol/l, używanego w ostatnim oznaczeniu, zużywając 24,34 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,5045 mol/l. Jaka była liczba estrowa badanego smalcu?

4.18. Pewien łój wołowy ma liczbę zmydlania 198 mg KOH/g. Ile mydła potasowego można otrzymać z 1 kg tego łożu? W obliczeniach przyjąć, że łój nie zawiera substancji nieulegających zmydlaniu.

4.19. Pewien tłuszcz poddano reakcji zmydlania z wodorotlenkiem sodu. Ile mydła otrzymano z 5 kg tego tłuszczu, jeżeli jego liczba zmydlania wynosi 205 mg KOH/g? W obliczeniach przyjąć, że tłuszcz nie zawiera substancji nieulegających zmydlaniu.

4.20. Z pewnego tłuszczu otrzymywano mydło potasowe. Jaka była liczba zmydlania tego tłuszczu, jeżeli ilość otrzymanego mydła była większa o 10% od ilości zużytego tłuszczu? W obliczeniach przyjąć, że tłuszcz nie zawiera substancji nieulegających zmydlaniu.

4.21. Z pewnego tłuszczu otrzymywano mydło sodowe. Jaka była liczba zmydlania tego tłuszczu, jeżeli ilość otrzymanego mydła była większa o 3,5% od ilości zużytego tłuszczu? W obliczeniach przyjąć, że tłuszcz nie zawiera substancji nieulegających zmydlaniu.

4.22. Liczbę nadtlenkową oznaczano w oliwie z oliwek. Odważono 1,9457 g oliwy i przeniesiono do kolby stożkowej. Do kolby dodano 10 ml chloroformu, mieszano do całkowitego rozpuszczenia się oliwy, dodano 15 ml kwasu octowego i 1 ml roztworu jodku potasu. Po zamknięciu kolby szlifowanym korkiem mieszano jej zawartość przez minutę, po czym odstawiono na pięć minut w ciemne miejsce. Po tym czasie dodano 75 ml wody destylowanej, spłukując dokładnie korek i ścianki kolby. Dodano 5 kropel roztworu skrobi i po wymieszaniu miareczkowano roztworem tiosiarczanu o stężeniu 0,00245 mol/l. Na zmiareczkowanie próbki zużyto 15,99 ml roztworu titranta. Równolegle wykonano ślełą próbę, postępując analogicznie, ale nie dodając do kolby oliwy. Na zmiareczkowanie ślepej próby zużyto 0,23 ml roztworu titranta. Jaka była liczba nadtlenkowa badanej oliwy?

4.23. Zawartość nadtlenków oznaczano w smalcu. Odważono 5,1047 g smalcu i przeniesiono do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 250 ml. Dodano 5 ml chloroformu i mieszano do całkowitego rozpuszczenia tłuszczu. Następnie dodano 7,5 ml kwasu octowego i 0,5 ml nasyconego roztworu jodku potasu. Szybko zamknięto kolbę szlifowanym korkiem i mieszano przez minutę, po czym odstawiono na pięć minut w ciemne miejsce. Po tym czasie dodano 37,5 ml wody destylowanej, spłukując starannie korek. Dodano 2-3 krople roztworu skrobi i odmiareczkowano wydzielony jod za pomocą roztworu tiosiarczanu o stężeniu 0,00188 mol/l, zużywając na to 16,12 ml. Równolegle wykonano ślełą próbę bez smalcu. Na jej odmiareczkowanie zużyto 0,18 ml tego samego roztworu titranta. Jaka była liczba nadtlenkowa badanego smalcu?

4.2. Analiza stężonych kwasów

Stężone kwasy są ważnym produktem, ale również surowcem lub półproduktem przemysłu chemicznego. W czasie analizy stężonych kwasów oznacza się ich stężenie jak i zawartość zanieczyszczeń.

Stężenie kwasu solnego oznacza się, miareczkując próbkę badanego kwasu roztworem mocnej zasady wobec oranżu metylowego. Jako zanieczyszczenie kwasu solnego może występować kwas siarkowy(VI). Oznacza się go wagowo lub kompleksometrycznie, po strąceniu siarczanów(VI) za pomocą chlorku baru.

Kwas siarkowy(VI) dostępny jest w postaci roztworów stężonych (95-98%), monohydratu (100%) lub roztworów oleum (roztwory SO_3 w H_2SO_4). Stężenie oleum wyraża się w procentach rozpuszczonego tritlenku siarki w kwasie siarkowym(VI).

Oznaczanie zawartości H_2SO_4 (w oleum razem z SO_3) polega na alkacymetrycznym miareczkowaniu badanej próbki wobec oranżu metylowego. Jako zanieczyszczenia można oznaczać zawartość ditlenku siarki. Oznaczenie polega na miareczkowaniu badanej próbki wobec dwóch wskaźników. Obliczenia wykonuje się tak samo jak opisano w rozdziale 3.2. (Oznaczanie soli kwasów wieloprotonowych i ich mieszanin). Tritlenek siarki reaguje jednoetapowo, natomiast SO_2 , jako bezwodnik słabego kwasu, reaguje w dwóch etapach.

Odrębnym problemem, ciekawym obliczeniowo, są wyliczenia związane z rozcieńczaniem roztworów oleum.

Stężony kwas azotowy(V) jest tak silnym utleniaczem, że nie jest możliwe bezpośrednie jego oznaczanie, gdyż utlenia on wskaźnik alkacymetryczny. Dlatego oznacza się stężenie HNO_3 podczas miareczkowania odwrotnego. Najpierw zobojętnia się badaną próbkę kwasu azotowego(V) nadmiarem mianowanego roztworu zasady (np. NaOH lub KOH), a potem odmiareczkuje się ten nadmiar mianowanym roztworem kwasu (np. HCl).

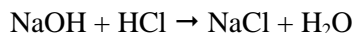
Pięciotlenek fosforu(V) jest silnie higroskopijny. Wchłaniając wodę, tworzy kwas fosforowy(V). Oznaczanie P_2O_5 powinno zawsze zakładać oznaczanie mieszaniny tych dwóch substancji.

4.2.1. Przykłady

Przykład 4.7. W technicznym kwasie solnym oznaczano zawartość chlorowodoru. Odważkę kwasu o masie 51,4485 g przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Pipetą pobrano 25 ml z roztworu tak przygotowanej próby do badań. Do zmiany barwy oranżu metylowego z cebulkowej na żółtą zużyto 43,84 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,4841 mol/l. Jakie było stężenie chlorowodoru w badanym kwasie solnym?

Rozwiązanie

W czasie oznaczania kwasu solnego zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Ilość moli wodorotlenku sodu równa jest ilości moli chlorowodoru i wynosi:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,4841 \text{ mol} / 1 \cdot 43,84 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 21,223 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa chlorowodoru w całej próbce do badań wynosi:

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot W$$

$$m_{\text{HCl}} = 21,223 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 36,461 \text{ g/mol} \cdot \frac{500 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 15,4762 \text{ g}$$

Stąd procentowa zawartość chlorowodoru w badanym kwasie solnym wynosi:

$$\% \text{HCl} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{15,4762 \text{ g}}{51,4485 \text{ g}} \cdot 100\% = 30,08\%$$

Zawartość chlorowodoru w badanym kwasie solnym wynosiła 30,08%.

Przykład 4.8. Kwas siarkowy(VI) oznaczano w technicznym kwasie solnym. Najpierw przygotowano roztwór do badań. W tym celu odważył kwasu o masie 49,8135 g przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Z roztworu tego pobrano pipetą 10 ml. Roztwór zobojętniono do pH 7 przez ostrożne dodawanie około 20% roztworu węgla sodu. Następnie dodano 1 ml stężonego kwasu solnego (nie zawierającego siarczanów(VI)). Roztwór ogrzano do wrzenia i dodano pipetą 10 ml roztworu chlorku baru o stężeniu 0,0500 mol/l. Roztwór pozostawiono przez kwadrans na łaźni wodnej. Do roztworu dodano 10 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,0500 mol/l. Po zobojętnieniu roztworu nadmiar EDTA odmiareczkowano roztworem chlorku magnezu o stężeniu 0,0500 mol/l wobec czerni eriochromowej T, zużywając do pierwszej zmiany barwy z niebieskiej na fioletową 3,48 ml. Jaka była procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym?

Rozwiązanie

Ilość moli chlorku magnezu zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru EDTA wynosiła:

$$n_{\text{MgCl}_2} = c_{\text{MgCl}_2} \cdot V_{\text{MgCl}_2} = 0,0500 \text{ mol/l} \cdot 3,48 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,174 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Początkowa ilość moli EDTA dodana do roztworu wynosiła:

$$n_{\text{EDTA}}^{\circ} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}^{\circ} = 0,0500 \text{ mol/l} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,500 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Różnica między początkową ilością moli EDTA dodaną do roztworu a odmiareczkowaną za pomocą roztworu chlorku magnezu jest ilością EDTA, która przereagowała z nadmiarem roztworu chlorku baru, który pozostał w roztworze po strącaniu jonów siarczanowych(VI):

$$n'_{\text{EDTA}} = n^{\circ}_{\text{EDTA}} - n_{\text{MgCl}_2} = n'_{\text{BaCl}_2}$$

$$n'_{\text{BaCl}_2} = 0,500 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,174 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,326 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Początkowa ilość moli chlorku baru dodana do roztworu wynosiła:

$$n^{\circ}_{\text{BaCl}_2} = c_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2} = 0,0500 \text{ mol} / 1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,500 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość moli chlorku baru zużyta na strącenie siarczanów(VI) jest równa różnicy między początkowo dodaną do roztworu ilością BaCl_2 a ilością jonów baru związanych przez EDTA:

$$n''_{\text{BaCl}_2} = n^{\circ}_{\text{BaCl}_2} - n'_{\text{BaCl}_2} = n_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,500 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,326 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,174 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa kwasu siarkowego(VI) w całej próbce do badań wynosi:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot W$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,174 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 98,077 \text{ g} / \text{mol} \cdot \frac{500 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0,8533 \text{ g}$$

Stąd procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym wynosi:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,8533 \text{ g}}{49,8135 \text{ g}} \cdot 100\% = 1,71\%$$

Zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym wynosiła 1,71%.

Przykład 4.9. Aby przygotować roztwór do badań podczas analizy kwasu solnego odważono 48,4917 g kwasu, przeniesiono go ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. W celu oznaczenia zawartości kwasów, pobrano pipetą z roztworu do badań, 25 ml i miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,514 mol/l, na co zużyto 48,84 ml. W celu oznaczenia kwasu siarkowego(VI) pobrano pipetą 10 ml roztworu do badań. Siarczany(VI) strącono na gorąco za pomocą 10 ml roztworu chlorku baru o stężeniu 0,0509 mol/l. Po wytrąceniu siarczanów(VI), nadmiar jonów Ba^{2+} związano, dodając do roztworu 10 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,0519 mol/l, a nadmiar EDTA odmiareczkowano 4,74 ml roztworu chlorku magnezu o stężeniu 0,0487 mol/l. a) Jakie było stężenie kwasu siarko-

wego(VI) w badanym kwasie solnym? b) Jakie było stężenie chlorowodoru w badanym kwasie solnym?

Rozwiązanie

Najpierw obliczmy zawartość kwasu siarkowego(VI), bo H_2SO_4 obecny w kwasie solnym, podwyższa oznaczoną zawartość chlorowodoru (kwas siarkowy(VI) reaguje tak samo przy oznaczaniu chlorowodoru z wodorotlenkiem sodu).

a) Obliczanie zawartości kwasu siarkowego(VI)

Ilość moli chlorku magnezu zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru EDTA:

$$n_{MgCl_2} = c_{MgCl_2} \cdot V_{MgCl_2} = 0,0487 \text{ mol} / 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,2308 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Początkowa ilość moli EDTA dodana do roztworu wynosiła:

$$n_{EDTA}^{\circ} = c_{EDTA} \cdot V_{EDTA}^{\circ} = 0,0519 \text{ mol} / 1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,519 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Różnica między początkową ilością moli EDTA dodaną do roztworu a odmiareczkowaną za pomocą roztworu chlorku magnezu jest ilością EDTA, która przereagowała z nadmiarem roztworu chlorku baru, który pozostał w roztworze po strącaniu jonów siarczanowych(VI):

$$n_{EDTA}' = n_{EDTA}^{\circ} - n_{MgCl_2} = n_{BaCl_2}'$$

$$n_{BaCl_2}' = 0,519 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,2308 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,2882 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Początkowa ilość moli chlorku baru dodana do roztworu wynosiła:

$$n_{BaCl_2}^{\circ} = c_{BaCl_2} \cdot V_{BaCl_2} = 0,0509 \text{ mol} / 1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,509 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość moli chlorku baru zużyta na strącenie siarczanów(VI) jest równa różnicy między początkowo dodaną do roztworu ilością $BaCl_2$ a ilością jonów baru związanych przez EDTA:

$$n_{BaCl_2}'' = n_{BaCl_2}^{\circ} - n_{BaCl_2}' = n_{SO_4^{2-}}$$

$$n_{SO_4^{2-}} = 0,509 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,2882 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,2208 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość moli kwasu siarkowego(VI) w całej próbce do badań wynosi:

$$n_{H_2SO_4} = n_{SO_4^{2-}} \cdot W$$

$$n_{H_2SO_4} = 0,2208 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{500 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 11,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa kwasu siarkowego(VI) w całej próbce do badań wynosi:

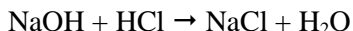
$$m_{H_2SO_4} = n_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4} = 11,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 98,077 \text{ g} / \text{mol} = 1,0828 \text{ g}$$

Stąd procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym wynosi:

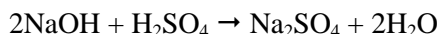
$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{1,0828 \text{ g}}{48,4917 \text{ g}} \cdot 100\% = 2,23\%$$

b) Obliczanie zawartości chlorowodoru

Podczas miareczkowania wodorotlenkiem sodu zachodzą następujące reakcje chemiczne:



Jest to reakcja pożądana, ale jeżeli badany kwas solny zawiera kwas siarkowy(VI), to zachodzi również reakcja niepożądana, która podwyższa wynik oznaczenia chlorowodoru:



Ilość moli wodorotlenku sodu zużyta na zmiareczkowanie kwasów wynosi:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot W$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,514 \text{ mol/l} \cdot 48,84 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \frac{500 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 502,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Uwzględniając powyższe reakcje chemiczne, ilość moli wodorotlenku sodu zużyta na miareczkowanie kwasów jest równa:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} + 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Wcześniej w zadaniu wyliczyliśmy również ilość moli kwasu siarkowego(VI). Możemy obliczyć rzeczywistą ilość moli chlorowodoru:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} - 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$n_{\text{HCl}} = 502,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2 \cdot 11,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 480 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa chlorowodoru w całej próbce do badań wynosi:

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}$$

$$m_{\text{HCl}} = 480,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 36,461 \text{ g/mol} = 17,5013 \text{ g}$$

Stąd procentowa zawartość chlorowodoru w badanym kwasie solnym wynosi:

$$\% \text{HCl} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{17,5013 \text{ g}}{48,4917 \text{ g}} \cdot 100\% = 36,09\%$$

a) Zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym wynosiła 2,23%.

b) Zawartość chlorowodoru w badanym kwasie solnym wynosiła 36,09%.

Przykład 4.10. W pewnym oleum stwierdzono całkowitą zawartość tritlenku siarki równą 88%. Jaka jest zawartość w tym oleum kwasu siarkowego(VI) i wolnego SO_3 ?

Rozwiązanie

Obliczenia wykonamy dla 100 g oleum. Ponieważ całkowita ilość tritlenku siarki wynosi 88,0%, pozostałość stanowi woda:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_o - m_{\text{SO}_3} = 100,0\text{g} - 88,0\text{g} = 12,0\text{g}$$

Obliczmy ilość SO_3 związanego w kwasie siarkowym:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{SO}_3}} = 12,0\text{g} \cdot \frac{98,077\text{g/mol}}{18,015\text{g/mol}} = 65,33\text{g}$$

Ilość wolnego SO_3 jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3} = m_o - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100,0\text{g} - 65,33\text{g} = 34,67\text{g}$$

Stąd procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym oleum wynosi:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_o} \cdot 100\% = \frac{65,33\text{g}}{100,0\text{g}} \cdot 100\% = 65,33\%$$

$$\% \text{SO}_3 = \frac{m_{\text{SO}_3}}{m_o} \cdot 100\% = \frac{34,67\text{g}}{100,0\text{g}} \cdot 100\% = 34,67\%$$

Analizowane oleum zawierało 65,33% kwasu siarkowego(VI) i 34,67% wolnego tritlenku siarki.

Przykład 4.11. Ile należy dodać oleum 65% do 100 g oleum 25%, aby otrzymać oleum 40%?

Rozwiązanie

Zadanie to spróbujemy rozwiązać na dwa sposoby.

Metoda I

W 100 g oleum 25% tritlenek siarki występuje jako wolny i związany. Tritlenku siarki wolnego jest:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} = 100,0\text{g} \cdot \frac{25\%}{100\%} = 25,0\text{g}$$

Masa kwasu siarkowego(VI) zawierającego związany tritlenek siarki wynosi:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100,0\text{g} \cdot \frac{100\% - 25\%}{100\%} = 75,0\text{g}$$

Ilość związanego SO_3 jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 75,0 \text{ g} \cdot \frac{80,062 \text{ g/mol}}{98,077 \text{ g/mol}}$$

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = 75,0 \text{ g} \cdot 0,8163 = 61,22 \text{ g}$$

Wartość 0,8163 to stosunek masy molowej tritlenku siarki do kwasu siarkowego, czyli jest to zawartość SO_3 w H_2SO_4 .

Całkowita ilość SO_3 zawarta w 100 g oleum 25% jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol}25\%} = m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = 25,0 \text{ g} + 61,22 \text{ g} = 86,22 \text{ g}$$

W 1 g oleum 65% tritlenek siarki występuje jako wolny i związany. Tritlenku siarki wolnego jest:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} = 1,0 \text{ g} \cdot \frac{65\%}{100\%} = 0,65 \text{ g}$$

Masa kwasu siarkowego(VI) zawierającego związany tritlenek siarki wynosi:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ g} \cdot \frac{100\% - 65\%}{100\%} = 0,35 \text{ g}$$

Ilość związanego SO_3 jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 0,35 \text{ g} \cdot \frac{80,062 \text{ g/mol}}{98,077 \text{ g/mol}}$$

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = 0,35 \text{ g} \cdot 0,8163 = 0,2857 \text{ g}$$

Całkowita ilość SO_3 zawarta w 1 g oleum 65% jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol}65\%} = m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = 0,65 \text{ g} + 0,2857 \text{ g} = 0,9357 \text{ g}$$

W 1 g oleum 40% tritlenek siarki występuje jako wolny i związany. Tritlenku siarki wolnego jest:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} = 1,0 \text{ g} \cdot \frac{40\%}{100\%} = 0,40 \text{ g}$$

Masa kwasu siarkowego(VI) zawierającego związany tritlenek siarki wynosi:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ g} \cdot \frac{100\% - 40\%}{100\%} = 0,60 \text{ g}$$

Ilość związanego SO_3 jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 0,60 \text{ g} \cdot \frac{80,062 \text{ g/mol}}{98,077 \text{ g/mol}}$$

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = 0,60 \text{ g} \cdot 0,8163 = 0,4898 \text{ g}$$

Całkowita ilość SO_3 zawarta w 1 g oleum 40% jest równa, w takim razie:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol40\%}} = m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}} = 0,40\text{g} + 0,4898\text{g} = 0,8898\text{g}$$

Aby otrzymać oleum 40%, do 100 g oleum 25% musimy dodać x g oleum 65%. Ilość otrzymanego oleum 40% będzie równa $(100 + x)$ g. Ilość tritlenku siarki w oleum 40% będzie sumą zawartości SO_3 w oleum 25% i oleum 65%, co możemy zapisać w postaci równania:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol40\%}} = m_{\text{SO}_3}^{\text{ol25\%}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{ol65\%}}$$

A uwzględniając wcześniej ustalone wartości:

$$0,8898 \cdot (100 + x)\text{g} = 86,22\text{g} + 0,9357 \cdot x\text{g}$$

Po rozwiązaniu tego równania otrzymamy, że:

$$x = 60,1\text{g}$$

aby otrzymać oleum 40%, do 100 g oleum 25%, należy dodać 60,1 g oleum 65%.

Metoda II

W tej metodzie porównamy tylko wolny tritlenek siarki. Metoda ta może być stosowana tylko przy mieszaniu dwóch roztworów oleum. Ilość wolnego SO_3 może być przedstawiona zależnością (x oznacza masę roztworu oleum 65%):

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol40\%}} = m_{\text{SO}_3}^{\text{ol25\%}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{ol65\%}}$$
$$(100 + x)\text{g} \cdot \frac{40\%}{100\%} = 100\text{g} \cdot \frac{25\%}{100\%} + x\text{g} \cdot \frac{65\%}{100\%}$$

skąd po przekształceniach otrzymujemy:

$$x = 60\text{g}$$

aby otrzymać oleum 40%, do 100 g oleum 25%, należy dodać 60 g oleum 65%.

Uwzględniając zaokrąglenia podczas obliczeń, obie metody dały praktycznie taki sam wynik.

Przykład 4.12. Ile kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 92,5% należy dodać do jakiej ilości oleum 65%, aby otrzymać 1000 g oleum 5%?

Rozwiązanie

Oznaczmy przez x szukaną masę kwasu siarkowego(VI), a przez y szukaną masę oleum 65%.

Mamy dwie niewiadome, czyli musimy utworzyć układ dwóch równań z dwoma niewiadomymi.

Pierwsze równanie będzie dotyczyło sumy mas obu mieszanych składników, które muszą dać masę otrzymywanego oleum 5%:

$$x + y = 1000$$

Druga zależność będzie dotyczyła mas tritlenku siarki.

Masa tritlenku siarki w x g kwasu siarkowego(VI) jest równa masie tritlenku związanego. Tritlenek siarki wolny w kwasie siarkowym(VI) nie występuje:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{kwas}} \cdot x \cdot \frac{92,5\%}{100\%} \cdot \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = x \cdot 0,925 \cdot 0,8163 = 0,7551 \cdot x$$

Zawartość tritlenku siarki w oleum 65% pochodzi od tritlenku siarki wolnego i związanego i wynosi:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol65\%}} = m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}}$$

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol65\%}} = 0,65 \cdot y + 0,35 \cdot y \cdot 0,8163 = 0,9357 \cdot y$$

Zawartość tritlenku siarki w oleum 5% pochodzi od tritlenku siarki wolnego i związanego i wynosi:

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol5\%}} = m_{\text{SO}_3}^{\text{w}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{zw}}$$

$$m_{\text{SO}_3}^{\text{ol5\%}} = 0,05 \cdot 1000 + 0,95 \cdot 1000 \cdot 0,8163 = 825,5$$

Mamy więc układ równań:

$$\begin{cases} x + y = 1000 \\ m_{\text{SO}_3}^{\text{ol5\%}} = m_{\text{SO}_3}^{\text{kwas}} + m_{\text{SO}_3}^{\text{ol65\%}} \end{cases}$$

A podstawiając dane do drugiego równania:

$$\begin{cases} x + y = 1000 \\ 825,5 = 0,7551 \cdot x + 0,9357 \cdot y \end{cases}$$

Rozwiązując ten układ równań, otrzymujemy:

$$\begin{cases} x = 610,2 \\ y = 389,8 \end{cases}$$

Aby otrzymać 1000 g oleum 5%, należy do 610,2 g kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 92,5% dodać 389,8 g oleum 65%.

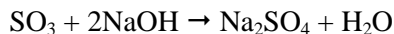
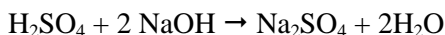
Przykład 4.13. Na odmiareczkowanie próbki oleum o masie 0,2847 g zużyto 29,96 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,2047 mol/l. Jaka jest procentowa zawartość wolnego tritlenku siarki w tej próbce?

Rozwiązanie

Ilość zużytego titranta (wodorotlenku sodu) wynosi:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,2047 \text{ mol/l} \cdot 29,96 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 6,1328 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ponieważ w czasie miareczkowania oleum zachodzą następujące reakcje chemiczne:



Sumaryczna ilość wolnego tritlenku siarki oraz kwasu siarkowego(VI) będzie wynosiła:

$$n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} n_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} \cdot 6,1328 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,0664 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Oznaczmy przez x masę kwasu siarkowego(VI), a przez y masę wolnego tritlenku siarki zawarte w badanym oleum.

Mamy dwie niewiadome, czyli musimy utworzyć układ dwóch równań z dwoma niewiadomymi.

Pierwsze równanie będzie dotyczyło sumy mas obu składników oleum:

$$x + y = 0,2847$$

Druga zależność będzie dotyczyła ilości moli kwasu siarkowego(VI) i wolnego tritlenku siarki w badanej próbce oleum:

$$\frac{x}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{y}{M_{\text{SO}_3}} = 3,0664 \cdot 10^{-3}$$

Masy molowe kwasu siarkowego(VI) i tritlenku siarki wynoszą:

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,072 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{SO}_3} = 80,062 \text{ g / mol}$$

Mamy układ równań:

$$\begin{cases} x + y = 0,2847 \\ \frac{x}{98,077} + \frac{y}{80,062} = 3,0664 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

Rozwiązując ten układ równań, otrzymujemy:

$$\begin{cases} x = 0,2134 \text{ g} \\ y = 0,0713 \text{ g} \end{cases}$$

Procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) i wolnego tritlenku siarki wynosi:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,2134 \text{ g}}{0,2847 \text{ g}} \cdot 100\% = 75,0\%$$

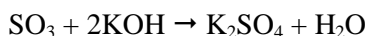
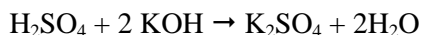
$$\% \text{SO}_3 = \frac{m_{\text{SO}_3}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,0713 \text{ g}}{0,2847 \text{ g}} \cdot 100\% = 25,0\%$$

Badane oleum zawierało 25% wolnego tritlenku siarki (oleum 25).

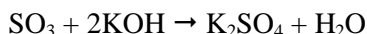
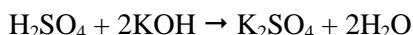
Przykład 4.14. Zawartość ditlenku siarki oznaczano w próbce oleum. W tym celu odważkę oleum o masie 1,4581 g przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 ml i uzupełniono wodą do kreski. Z roztworu tego pobrano pipetą dwie porcje po 25 ml i miareczkowano roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 0,1043 mol/l. W pierwszym roztworze, do zmiany barwy oranżu metylowego, zużyto 31,57 ml, natomiast w drugim, do pojawienia się barwy fenoloftaleiny, zużyto 32,14 ml roztworu titranta. Jaka była procentowa zawartość ditlenku siarki i wolnego tritlenku siarki w badanej próbce oleum?

Rozwiązanie

W czasie miareczkowania wobec oranżu metylowego zachodzą następujące reakcje chemiczne:



W czasie miareczkowania wobec fenoloftaleiny zachodzą następujące reakcje chemiczne:



Ilość zużytego titranta (wodorotlenku potasu) podczas miareczkowania wobec oranżu metylowego wynosi:

$$n_{1 \text{ KOH}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{1 \text{ KOH}} = 0,1043 \text{ mol/l} \cdot 31,57 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,293 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{2 \text{ KOH}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{2 \text{ KOH}} = 0,1043 \text{ mol/l} \cdot 32,14 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,352 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Różnica między miareczkowaniem wobec oranżu metylowego a wobec fenoloftaleiny dotyczy tylko reakcji z ditlenkiem siarki (jako bezwodnikiem słabego kwasu):

$$n_{2 \text{ KOH}} - n_{1 \text{ KOH}} = n_{\text{SO}_2} = 0,059 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A masa ditlenku siarki w badanej próbce oleum wynosi:

$$m_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{SO}_2} \cdot W$$

$$m_{\text{SO}_2} = 0,059 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 64,063 \text{ g / mol} \cdot \frac{250 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 0,0378 \text{ g}$$

Masa oleum bez ditlenku siarki wynosi:

$$m_{\text{SO}_3} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_p - m_{\text{SO}_2} = 1,4581 \text{ g} - 0,0378 \text{ g} = 1,4203 \text{ g}$$

Suma ilości moli wolnego tritlenku siarki oraz kwasu siarkowego(VI) będzie wynosiła:

$$n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} (n_{\text{KOH}} - n_{\text{SO}_2})$$

$$n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} (3,352 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,059 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) = 1,6465 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Oznaczmy przez x masę kwasu siarkowego(VI), a przez y masę wolnego tritlenku siarki zawarte w badanym oleum.

Mamy dwie niewiadome, czyli musimy utworzyć układ dwóch równań z dwiema niewiadomymi.

Pierwsze równanie będzie dotyczyło sumy mas obu składników oleum zawartych w objętości 25 ml otrzymanego roztworu:

$$x + y = 0,14203$$

Druga zależność będzie dotyczyła ilości moli kwasu siarkowego(VI) i wolnego tritlenku siarki w badanej próbce oleum (25 ml otrzymanego roztworu):

$$\frac{x}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{y}{M_{\text{SO}_3}} = 1,6465 \cdot 10^{-3}$$

Masy molowe kwasu siarkowego(VI) i tritlenku siarki wynoszą:

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,072 \text{ g / mol}$$

$$M_{\text{SO}_3} = 80,062 \text{ g / mol}$$

Mamy więc układ równań:

$$\begin{cases} x + y = 0,14203 \\ \frac{x}{98,077} + \frac{y}{80,062} = 1,6465 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

Rozwiązując ten układ równań, otrzymujemy:

$$\begin{cases} x = 0,05557 \text{ g} \\ y = 0,08646 \text{ g} \end{cases}$$

Uwzględniając współmierność, masa kwasu siarkowego(VI) oraz wolnego tritlenku siarki w badanej odważce oleum wynosi:

$$\begin{cases} m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5557 \text{ g} \\ m_{\text{SO}_3} = 0,8646 \text{ g} \end{cases}$$

Procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI), wolnego tritlenku siarki i ditlenku siarki wynosi:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,5557 \text{ g}}{1,4581 \text{ g}} \cdot 100\% = 38,11\%$$

$$\% \text{SO}_3 = \frac{m_{\text{SO}_3}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,8646 \text{ g}}{1,4581 \text{ g}} \cdot 100\% = 59,30\%$$

$$\% \text{SO}_2 = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{0,0378 \text{ g}}{1,4581 \text{ g}} \cdot 100\% = 2,59\%$$

Sumaryczna zawartość tych składników daje 100%.

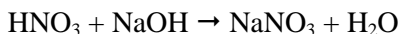
Badane oleum zawierało 2,59% ditlenku siarki oraz 59,30% wolnego tritlenku siarki.

Przykład 4.15. Stężenie kwasu azotowego(V) oznaczano alkacymetrycznie. Odważkę kwasu o masie 1,9874 g wprowadzono do zlewki zawierającej 50 ml wody oraz, odmierzonych pipetą, 50 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,500 mol/l. Na odmiareczkowanie nadmiaru NaOH zużyto 25,51 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,100 mol/l. Jakie było stężenie kwasu azotowego(V)?

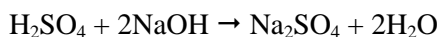
Rozwiązanie

Kwas azotowy(V) nie może być oznaczany bezpośrednio, gdyż utlenia wskaźniki alkacymetryczne. Stosuje się miareczkowanie odwrotne. Po zobojętnieniu kwasu przez nadmiar mocnej zasady, jej nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem kwasu.

W czasie dodawania próbki kwasu azotowego(V) do roztworu wodorotlenku sodu zachodzi następująca reakcja chemiczna:



W czasie odmiareczkowania nadmiaru roztworu wodorotlenku sodu zachodzi następująca reakcja chemiczna:



Ilość dodanego roztworu wodorotlenku sodu wynosi:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ mol/l} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość zużytego kwasu siarkowego(VI) na odmiareczkowanie roztworu wodorotlenku sodu wynosi:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 25,51 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 2,551 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość nadmiaru wodorotlenku sodu odmiareczkowana przez kwas siarkowy(VI) wynosi:

$$n'_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 2,551 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość wodorotlenku sodu zużyta w czasie zobojętniania kwasu azotowego(V), równa ilości kwasu azotowego(V), wynosi:

$$n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{NaOH}} - n'_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{HNO}_3} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 5,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 19,898 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa kwasu azotowego(V) w badanej próbce wynosi:

$$m_{\text{HNO}_3} = n_{\text{HNO}_3} \cdot M_{\text{HNO}_3}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = 19,898 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 63,012 \text{ g/mol} = 1,2538 \text{ g}$$

Procentowa zawartość kwasu azotowego(V) w badanej próbce wynosi:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_p} \cdot 100\% = \frac{1,2538 \text{ g}}{1,9874 \text{ g}} \cdot 100\% = 63,1\%$$

Badany kwas azotowy(V) miał stężenie 63,1%.

4.2.2. Zadania

4.24. Oznaczano zawartość chlorowodoru w technicznym kwasie solnym. Odważkę kwasu o masie 50,0148 g przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml i uzupełniono wodą do kreski. Z tak otrzymanej próbki do badań pobrano pipetą 25 ml roztworu i miareczkowano wobec oranżu metylowego roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5045 mol/l do zmiany barwy wskaźnika z cebulowej na żółtą, zużywając 48,34 ml roztworu titrantu. Jakie było stężenie chlorowodoru w badanym kwasie solnym?

4.25. Zawartość chlorowodoru w kwasie solnym oznaczano w następujący sposób. Odważkę kwasu o masie $m_p = 45,8491 \text{ g}$ przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności $V_k = 500 \text{ ml}$ i uzupełniono wodą do kreski. Pobrano $V_r = 25 \text{ ml}$ roztworu do badań i miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $c_{\text{NaOH}} = 0,5148 \text{ mol/l}$. Do zmiany barwy oranżu metylowego zużyto $V_{\text{NaOH}} = 45,88 \text{ ml}$ roztworu titranta. a) Jaka była procentowa zawartość chlorowodoru w badanym kwasie solnym? b) Ustal wzór ogólny na

oznaczanie chlorowodoru w kwasie solnym według powyższego przepisu, używając symboli podanych w zadaniu.

4.26. Kwas siarkowy(VI) oznaczano w technicznym kwasie solnym (patrz przykład 4.8). Odważkę kwasu solnego o masie 51,4187 g przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml i uzupełniono wodą do kreski. Z roztworu tego pobrano pipetą 10 ml. Na gorąco dodano 10 ml roztworu chlorku baru o stężeniu 0,0505 mol/l. Następnie pipetą dodano 10 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,0497 mol/l. Nadmiar EDTA odmiareczkowano roztworem chlorku magnezu o stężeniu 0,0514 mol/l, na co zużyto 2,14 ml roztworu. Jaka była procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym?

4.27. Analizowano kwas solny. Aby przygotować roztwór do badań, odważkę kwasu solnego o masie 50,5489 g przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml i uzupełniono wodą do kreski. Z roztworu tego pobrano pipetą 25 ml i miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5034 mol/l. Do zmiany barwy oranżu metylowego zużyto 47,42 ml. Następnie z roztworu do badań pobrano pipetą 10 ml roztworu, na gorąco dodano do niego 10 ml roztworu chlorku baru o stężeniu 0,0500 mol/l. Po strąceniu siarczanów(VI) nadmiar jonów baru związano, dodając pipetą 10 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,0511 mol/l. Nadmiar EDTA odmiareczkowano roztworem chlorku magnezu o stężeniu 0,0505 mol/l, na co zużyto 4,15 ml roztworu. a) Jaka była procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w badanym kwasie solnym? b) Jaka była procentowa zawartość chlorowodoru w badanym kwasie solnym?

4.28. Podczas analizy kwasu solnego stwierdzono, że zawiera on 0,50% kwasu siarkowego(VI). Jaki błąd popełni się przy oznaczaniu zawartości chlorowodoru, jeżeli nie uwzględni się zawartości H_2SO_4 ?

4.29. Jaka jest zawartość SO_3 w kwasie siarkowym(VI) określonym jako „monohydrat” (100% H_2SO_4)?

4.30. W próbce kwasu siarkowego(VI) oznaczono zawartość SO_3 jako równą 79%. Jakie jest stężenie tego kwasu?

4.31. Oleum zawiera 10% wolnego SO_3 . Jaka jest w nim całkowita zawartość tritlenku siarki.

4.32. W próbce oleum oznaczono całkowitą zawartość tritlenku siarki jako równą 86,5%. Jaka jest zawartość w tej próbce oleum kwasu siarkowego(VI) i wolnego SO_3 ?

4.33. Mając do dyspozycji 1 kg 15% oleum, ile należy dodać 65% oleum, aby otrzymać oleum 25%?

4.34. Ile 45% oleum należy dodać do 1 kg kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 94,5%, aby otrzymać oleum 10%?

4.35. Należy przygotować 1 kg monohydratu (100% H_2SO_4). Jak należy to wykonać, mając do dyspozycji kwas siarkowy(VI) o stężeniu 94% i oleum 15%?

4.36. Ile kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96,5% należy dodać i do jakiej ilości oleum 45%, aby otrzymać 1 kg oleum 25%?

4.37. Ile oleum 15% należy dodać i do jakiej ilości oleum 65%, aby otrzymać 1 kg oleum 25%?

4.38. Podczas miareczkowania próbki oleum stwierdzono, że równoważna zawartość w nim kwasu siarkowego(VI) wynosi 107%. Jaka jest zawartość wolnego tritlenku siarki w tej próbce oleum?

4.39. Jaka jest równoważna procentowa zawartość kwasu siarkowego(VI) w próbce oleum zawierającego 25% wolnego SO_3 ?

4.40. Na odmiareczkowanie próbki oleum o masie 0,4518 g zużyto 34,24 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,3084 mol/l. Jaka jest procentowa zawartość wolnego tritlenku siarki w tej próbce oleum?

4.41. Na odmiareczkowanie 0,8907 g pewnej próbki oleum zużyto 39,64 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5045 mol/l. jaki był stosunek SO_3 związanego do SO_3 wolnego w tej próbce oleum?

4.42. W czasie analizy oleum stwierdzono, że zawiera 1,8% ditlenku siarki. Jaka jest procentowa zawartość wolnego tritlenku siarki, jeżeli na zmiareczkowanie odważki o masie 0,2451 g, do zmiany barwy oranżu metylowego, zużyto 27,62 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,2005 mol/l?

4.43. Jakie było stężenie wolnego tritlenku siarki i kwasu siarkowego(VI) w oleum, zawierającym 1,45% ditlenku siarki, jeżeli na zmiareczkowanie, wobec fenoloftaleiny, odważki tego oleum o masie 0,2785 g zużyto 28,98 ml roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu 0,2105 mol/l?

4.44. Zawartość wolnego tritlenku siarki oraz domieszki ditlenku siarki oznaczano w oleum alkacymetrycznie. W tym celu odważkę oleum o masie 0,2851 g miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,200 mol/l. Do zmiany barwy oranżu metylowego zużyto 32,56 ml. Na odmiareczkowanie kolejnej odważki tego samego oleum o masie 0,3214 g wobec fenoloftaleiny zużyto 37,08 ml tego samego titranta. Jakie było stężenie ditlenku siarki oraz wolnego tritlenku siarki w badanym oleum?

4.45. Aby ustalić stężenie kwasu azotowego(V), odważkę o masie 1,5045 g wprowadzono do odmierzonej pipetą 50 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,500 mol/l. Na odmiareczkowanie nadmiaru zasady zużyto 9,41 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1104 mol/l. Jakiego było stężenie badanego kwasu azotowego(V)?

4.46. Odważkę kwasu azotowego(V) o masie 1,8193 g wprowadzono do 50 ml roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu 0,4493 mol/l. Na odmiareczkowanie nadmiaru zasady zużyto 35,34 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,25 mol/l. Jakiego było stężenie badanego kwasu azotowego(V)?

4.47. Odważka pięciotlenku fosforu o masie 0,4512 g zawiera pewną ilość wody. Po rozpuszczeniu tej odważki w wodzie, otrzymany roztwór odmiareczkowano wobec fenoloftaleiny (porównaj rozdział 3.2 i rysunek 3.2), zużywając na to 30,74 ml roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu 0,4005 mol/l. Ile procent wody zawierała badana próbka P_2O_5 ?

4.48. Bezwodnik kwasu octowego $(CH_3CO)_2O$ w reakcji z wodą tworzy kwas octowy zgodnie z równaniem reakcji:



Mieszaninę CH_3COOH i $(CH_3CO)_2O$ rozpuszczono w wodzie i miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu, po czym wynik przeliczono za zawartość kwasu octowego. Jaka może być maksymalnie zawartość CH_3COOH w badanej mieszaninie?

4.49. Odważkę kwasu octowego zanieczyszczonego bezwodnikiem octowym o masie 0,2514 g miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1015 mol/l. Jaki jest skład badanej próbki, jeżeli na miareczkowanie zużyto 41,61 ml roztworu titranta?

4.50. Oznaczając mieszaninę kwasu octowego i bezwodnika kwasu octowego, stwierdzono, że w przeliczeniu na kwas octowy zawiera 111,5%. Jaki był skład tej mieszaniny?

4.3. Analiza białek

Oznaczanie zawartości białka wykonuje się w sposób pośredni. Najpierw oznacza się w badanej próbce zawartość azotu metodą Kjeldahla (patrz przykład 3.5), po czym mnożąc ten wynik przez mnożnik białkowy, otrzymujemy zawartość białka.

Mnożnik białkowy, przy założonej średniej zawartości azotu w białku wynoszącej 16% wynosi 6,25 ($100\% : 16\% = 6,25$). Ponieważ niektóre białka zawierają inną zawartość azotu, mnożniki białkowe podano w tabeli 4.1.

Tabela 4.1

Mnożniki białkowe [9]

Materiał	Mnożnik białkowy
białka żółtka jaja kurzego	6,67
białka mleka	6,38
białka mięsa	6,25
białka jęczmienia, rzepaku, kukurydzy, fasoli	6,00
białka żyta, pszenicy, grochu, bobu, wyki	5,70
białka orzeszków ziemnych, łubinu	5,50

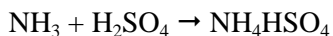
4.3.1. Przykłady

Przykład 4.16. Białko w kukurydzy oznaczano metodą Kjeldahla. Odważkę ziaren kukurydzy o masie 2,7654 g zmineralizowano. Azot zawarty w białkach został przekształcony w jony amonowe. Po zalkalizowaniu mineralizatu oddestylowano wydzielony amoniak do 25,0 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1 mol/l. Nadmiar H_2SO_4 odmiareczkowano 18,74 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l. Ile białka zawierało badane ziarno kukurydzy, jeżeli mnożnik białkowy dla kukurydzy wynosi 6,00?

Rozwiązanie

Zasada oznaczania metodą Kjeldahla została opisana w przykładzie 3.5 oraz w zadaniach 3.13 do 3.16.

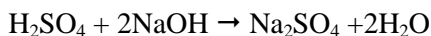
Absorpcja amoniaku w kwasie siarkowym(VI) zachodzi zgodnie z równaniem:



Przy większej ilości amoniaku reakcja może przebiegać dalej:



Reakcja odmiareczkowania nadmiaru kwasu siarkowego(VI) przebiega według równania:



Należy przy obliczeniach zwrócić uwagę na stechiometrię tych reakcji.
Ilość NaOH zużyta na odmiareczkowanie nadmiaru kwasu siarkowego(VI) wynosiła:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 18,74 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 1,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

odpowiada to nadmiarowi kwasu siarkowego(VI) zgodnie z zależnością:

$$n'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = \frac{1,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 0,937 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Początkowa ilość kwasu siarkowego(VI) wprowadzona do odbieralnika wynosiła:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość kwasu siarkowego(VI), która została zużyta na zaabsorbowanie amoniaku, jest równa:

$$\begin{aligned} n''_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - n'_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ n''_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,937 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,563 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Uwzględniając wcześniejsze równania reakcji, odpowiada to ilości amoniaku zgodnie z zależnością:

$$n_{\text{NH}_3} = 2 \cdot n''_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1,563 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,126 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ilość moli azotu jest równa ilości moli amoniaku:

$$n_{\text{N}} = n_{\text{NH}_3} = 3,126 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa azotu wynosi:

$$m_{\text{N}} = n_{\text{N}} \cdot M_{\text{N}} = 3,126 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 14,007 \text{ g/mol} = 43,79 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Uwzględniając mnożnik białkowy (oznaczmy go jako $x_{\text{białko}}$), masa białka w badanej próbce wynosiła:

$$m_{\text{białko}} = m_{\text{N}} \cdot x_{\text{białko}} = 43,79 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot 6,00 = 262,72 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

czyli procentowa zawartość białka w badanej próbce wynosiła:

$$\%_{\text{białko}} = \frac{m_{\text{białko}}}{m} \cdot 100\% = \frac{0,2627 \text{ g}}{2,7654 \text{ g}} \cdot 100\% = 9,5\%$$

Badane ziarno kukurydzy zawierało 9,5% białka.

4.3.2. Zadania

4.51. Mnożnik białkowy oznacza, o ile razy więcej białka niż azotu zawiera analizowana próbka. Jaki byłby teoretyczny mnożnik białkowy dla NH_4HSO_4 ?

4.52. Ile będzie wynosił teoretyczny mnożnik białkowy dla polipeptydu określonego wzorem: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CO-NH-CH}_2\text{-CO-NH-CH(CH}_3\text{)COOH}$ (Phe-Gly-Ala)?

4.53. Zawartość białka oznaczano w pszenicy metodą Kjeldahla. Odważkę pszenicy o masie 1,3992 g zmineralizowano. Do otrzymanego roztworu dodano nadmiar wodorotlenku sodu i oddestylowano amoniak do odbieralnika zawierającego 50,0 ml roztworu kwasu borowego. Na odmiareczkowanie zaabsorbowanego amoniaku zużyto 24,36 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/l. Jaka była procentowa zawartość białka w badanej próbce pszenicy, jeżeli mnożnik białkowy dla tego zboża wynosi 5,70?

4.52. W śrucie sojowej oznaczano zawartość białka metodą Kjeldahla. Odważkę śruty o masie 1,4404 g zmineralizowano. Mineralizat zalkalizowano nadmiarem wodorotlenku sodu, a wydzielony amoniak absorbowano w 50,0 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1 mol/l. Nadmiar kwasu odmiareczkowano roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l, zużywając na to 24,31 ml. Jaka była zawartość białka w badanej śrucie sojowej przy założeniu mnożnika białkowego wynoszącego 6,25?

LITERATURA

- [1] **Cygański A., Ptaszyński B., Krystek J.**, *Obliczenia w chemii analitycznej*, WNT, Warszawa 2004.
- [2] **Cygański A.**, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT, Warszawa 2011.
- [3] **Galus Z.**, *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [4] **Hamilton L.F., Simpson S.G., Ellis D.W.**, *Obliczenia w chemii analitycznej*, WNT, Warszawa 1973.
- [5] **Minczewski J., Marczenko Z.**, *Chemia analityczna*, tom 1, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa, PWN Warszawa 2010.
- [6] **Minczewski J., Marczenko Z.**, *Chemia analityczna*, tom 2, Chemiczne metody analizy ilościowej, PWN Warszawa 2009.
- [7] **Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.**, *Podstawy chemii analitycznej*, tom 1 i 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [8] **Struszyński M.**, *Analiza ilościowa i techniczna*, tom III, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1954.
- [9] **Klepaczko-Filipiak B., Łoin J.**, *Pracownia chemiczna. Analiza Techniczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1994.
- [10] **Buhl F., Ciba J. (red.), Ciba L., Górka P., John E.**, *Poradnik chemika analityka*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1989.

5. WYNIKI ZADAŃ

Do rozdziału 1. Zagadnienia ogólne

Do rozdziału 1.1. Stężenia roztworów

- 1.1. 3,749 mol/l
- 1.2. 6,754 mol/l
- 1.3. 15,6051 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 1.4. 0,02 mol/l
- 1.5. 0,40 l
- 1.6. 0,143 l
- 1.7. 1,25 l
- 1.8. 2,5 l
- 1.9. 0,30 mol/l
- 1.10. 0,26 mol/l
- 1.11. 0,10 mol/l
- 1.12. 0,0125 mol/l
- 1.13. 67,95 ml
- 1.14. 37,43 ml
- 1.15. 15,73%
- 1.16. 34 mg
- 1.17. 180%
- 1.18. 200 Mg (200 ton)
- 1.19. 0,2 g
- 1.20. 3,834 mg/ml
- 1.21. 0,6243 g
- 1.22. 22,00%
- 1.23. 1,302 mol/l; 14%
- 1.24. 1,1039 g/ml
- 1.25. 922,5 g KOH i 2767,5 g wody
- 1.26. 93,75 g
- 1.27. 300 g
- 1.28. 40,625 g
- 1.29. 93,125 g

Do rozdziału 1.2. Oznaczanie składu mieszanin

- 1.30. od 57,45% do 75,26%
- 1.31. 33,35% bromków
- 1.32. 69,71% AgCl i 30,29% AgBr
- 1.33. 1,46% KCl i 98,54% NaCl
- 1.34. 54,7% CaCO₃, 37,6% MgCO₃ i 7,7% zanieczyszczeń
- 1.35. 83,29% Na₂CO₃ i 16,71% NaCl
- 1.36. 79,3% KCl i 20,7% NaCl
- 1.37. 92,5% Ag i 7,5% Cu
- 1.38. 35,46% BaCO₃ i 64,54% SrCO₃
- 1.39. 17,16% CaCO₃ i 82,84% SrCO₃
- 1.40. 24,4% AgCl, 20,6% AgBr i 55,0% AgI

Do rozdziału 2. Analiza wagowa

Do rozdziału 2.1. Mnożniki analityczne

- 2.1. a) 0,7877; b) 0,2031; c) 0,4116; d) 0,05873; e) 0,7574; f) 0,3129;
g) 0,7147; h) 0,8034; i) 0,3665; j) 0,2184; k) 0,8535; l) 0,6378; m) 0,2822;
n) 0,05061; o) 0,01651; p) 0,03782; r) 0,1091
- 2.2. 1,1702 g
- 2.3. 0,8341 g; 22,31%
- 2.4. 0,2693 g

Do rozdziału 2.2. Obliczenia uwzględniające wilgoć próbek

- 2.5. 1,89%
- 2.6. 176,2 kg
- 2.7. 17,12%
- 2.8. 66,61%; 1,89 g
- 2.9. 1,257 kg
- 2.10. 511,4 kg
- 2.11. Ruda B (bo zawiera 1,77% miedzi gdy ruda A tylko 1,26%)

Do rozdziału 2.3. Obliczanie optymalnych warunków oznaczenia

- 2.12. od około 0,39 g do około 0,47 g
- 2.13. 7,28 ml
- 2.14. a) 1,8143 g Fe; b) 2,5940 g Fe₂O₃

- 2.15. 23,9 ml BaCl_2
2.16. 11,0 ml
2.17. 106,5 g
2.18. 0,123 g
2.19. 5,72%
2.20. 4,1 ml

Do rozdziału 2.4. Obliczanie odważek racjonalnych

- 2.21. 13,664 g
2.22. 6,994 g
2.23. 0,1374 g
2.24. 2,184 g
2.25. 1,811 g
2.26. a) 35,61 ml; b) 34,88 ml

Do rozdziału 2.5. Obliczanie wyników analizy

- 2.27. 29,97%
2.28. 3,00%
2.29. 18,0%
2.30. 0,24%
2.31. 4,71%
2.32. 88,6% CaO , 2,7% MgO , 1,9% Fe_2O_3 , 0,9% Al_2O_3 , 5,9% SiO_2
2.33. 77,0%
2.34. 54,6% CaCO_3 , 41,88% MgCO_3 , 62,54% CO_3^{2-}
2.35. 0,3105 g KH_2PO_4 (48,0%) i 0,3368 g Na_2HPO_4 (52,0%)
2.36. a) 1,2628 g; b) 0,8650 g CaCO_3 (88,90%); c) 0,4847 g CaO (49,81%)
2.37. 1,82%
2.38. 1,34%
2.39. a) 0,1540 g NaCl i 0,0960 g KCl ; b) 61,6% NaCl i 38,4% KCl
2.40. 2,10%
2.41. 0,11%
2.42. 1,72 g
2.43. 0,4032 g
2.44. $17 \div 18$ g

Do rozdziału 3. Analiza miareczkowa

Do rozdziału 3.1. Alkacymetria

- 3.1. 0,1201 mol/l
- 3.2. 0,110 mol/l
- 3.3. 0,2001 mol/l
- 3.4. 0,1134 mol/l
- 3.5. 79,96%
- 3.6. 0,200 mol/l
- 3.7. 97,8%
- 3.8. 0,1698 g
- 3.9. 45,33 ml
- 3.10. 17,90°d
- 3.11. a) CO_3^{2-} 56,77% b) zanieczyszczenia 5,32%
- 3.12. Na_2CO_3 37,5%; K_2CO_3 62,5%
- 3.13. 38,8%
- 3.14. 96,9%
- 3.15. 1,76%

3.16.
$$\% \text{N} = \frac{2 \left(V_1 \cdot c_1 - \frac{1}{2} V_2 \cdot c_2 \right) \cdot M_{\text{N}}}{m} \cdot 100\% ,$$

gdzie $M_{\text{N}} = 14,007$ (masa molowa azotu)

Do rozdziału 3.2. Oznaczanie mieszanin soli kwasów wieloprotonowych

- 3.17. Zgodnie z tabelą nr 3.1. $V_1 > V_2$, czyli NaOH zawiera domieszkę Na_2CO_3 w ilości 6,51%
- 3.18. a) K_2CO_3 , KHCO_3 i zanieczyszczenia;
b) K_2CO_3 59,3%; KHCO_3 29,0%; zanieczyszczenia 11,7%
- 3.19. HCl 0,2867 g; H_3PO_4 0,3203 g
- 3.20. a) 0,2453 g; b) Na_2CO_3 62,86%; NaHCO_3 37,14%
- 3.21. Na_2CO_3 97,54%; zanieczyszczenia 2,46%
- 3.22. a) KOH 21,08%; K_2CO_3 78,92%; b) 0,4032 g
- 3.23. $\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{KHCO}_3 = 1 : 1,449$
- 3.24. H_3PO_4 14,6%; NaH_2PO_4 17,4%; Na_2HPO_4 68,0%
- 3.25. $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 45,1%; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 26,6%; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 28,3%
- 3.26. a) 6,28 mg/dm³ czyli 0,32%; b) 1998 dm³
- 3.27. wilgoć 3,5%; CO_2 4,6%

Do rozdziału 3.3. Kompleksometria

- 3.28.** a) 4,6439 g; b) 0,0250 mol/l
3.29. 0,0500 mol/l
3.30. 49,91%
3.31. 16,62%
3.32. Zn 39,2%; Cu 60,8%
3.33. 0,734 g/l
3.34. 13,4°d
3.35. a) Ca 98,39 mg/l; Mg 45,81 mg/l; b) 24,34°d
3.36. 0,98%
3.37. 82,52 mg

Do rozdziału 3.4. Redoksymetria

- 3.38.** 0,0245 mol/l
3.39. 0,0241 mol/l
3.40. 35,35%
3.41. 0,395 mg/ml
3.42. 0,364 mg/ml
3.43. 12,9%
3.44. 23,77%
3.45. 5,27%
3.46. 1,54%
3.47. 8,59%
3.48. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 31,4%; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 68,6%
3.49. 90,0%
3.50. 0,1086 mol/l
3.51. 94,4%
3.52. 0,1174 mol/l
3.53. 1,61 mg/ml
3.54. 2,9418 g
3.55. 63,9%
3.56. 95,0%
3.57. 0,1314 mol/l
3.58. 0,1080 mol/l
3.59. 91,8%
3.60. 19,25%
3.61. 51,6 mg
3.62. 20,2%
3.63. 4,69 mg/ml
3.64. 95,5%

- 3.65.** 15,8%
- 3.66.** 0,454 mg/l
- 3.67.** 36,6%
- 3.68.** 12,41 g

Do rozdziału 3.5. Analiza strąceniowa

- 3.69.** 10,7868 g
- 3.70.** 8,4936 g
- 3.71.** 0,2535 mol/l
- 3.72.** 0,056 mol/l
- 3.73.** a) 13,61%; b) 22,42%
- 3.74.** 6,27%
- 3.75.** 5,67%
- 3.76.** KCl 24,74%; NaSCN 75,26%
- 3.77.** 13,93%
- 3.78.** 54,51%
- 3.79.** 26,26%
- 3.80.** 25,73%
- 3.81.** NaCl 40,21%; CaCl₂ 59,79%
- 3.82.** od 0,0997 g do 0,1994 g
- 3.83.** od 0,2216 do 0,5170 g

Do rozdziału 4. Analiza techniczna

Do rozdziału 4.1. Oznaczanie liczb charakterystycznych tłuszczów

- 4.1.** 3,48 mg KOH/g tłuszczu
- 4.2.** Paliwo spełnia normę; LK = 0,204 mg KOH/g tłuszczu
- 4.3.** 222,3 mg KOH/g tłuszczu
- 4.4.** 188,8 mg KOH/g tłuszczu
- 4.5.** 190,1 mg KOH/g tłuszczu
- 4.6.** 139,37 kg
- 4.7.** 125,9 l
- 4.8.** 21,7%
- 4.9.** 4,35%
- 4.10.** 30,0 g jodu/100 g tłuszczu
- 4.11.** 124,4 g jodu/100 g oleju
- 4.12.** 8,2 g jodu/100 g margaryny

- 4.13.** 93,1 m³
4.14. 91,0%
4.15. a) 73,3 dm³; b) 0,70%
4.16. 98,3%
4.17. 187,5 mg KOH/1 g
4.18. 1,09 kg
4.19. 5,17 kg
4.20. 220,8
4.21. 211,2
4.22. LOO = 19,84
4.23. LOO = 5,87

Do rozdziału 4.2. Analiza stężonych kwasów

4.24. HCl 35,6%

4.25. a) HCl 37,6%

$$\begin{aligned}
 \text{b) \% HCl} &= \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot V_k}{m_p \cdot V_r} \cdot 100\% = \\
 &= \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 72,922}{m_p}
 \end{aligned}$$

4.26. H₂SO₄ 1,13%

4.27. a) H₂SO₄ 1,93%; b) HCl 33,0%

4.28. Nieuwzględnienie zawartości 0,5% H₂SO₄ spowoduje zawyżenie procentowej zawartości chlorowodoru w kwasie solnym o 0,74%

4.29. 81,63%

4.30. 96,8%

4.31. 83,47%

4.32. H₂SO₄ 73,5%; wolny SO₃ 26,5%

4.33. 250 g

4.34. 984,1 g

4.35. Należy odważyć 360 g kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 94% i 640 g oleum 15%

4.36. kwas 330,3 g; oleum 669,7 g

4.37. oleum 15% 800 g; oleum 65% 200 g

4.38. 31,1% wolnego SO₃

4.39. 105,6% H₂SO₄

4.40. 64,9% wolnego SO₃

4.41. 1:1

4.42. 49,9% wolnego SO₃

- 4.43.** 29,53% wolnego SO_3 i 69,02% H_2SO_4
4.44. 1,5% SO_2 i 54,9% wolnego SO_3
4.45. 96,0% HNO_3
4.46. 47,2% HNO_3
4.47. 3,2% wody
4.48. 117,6%
4.49. 4,97% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ i 95,03% CH_3COOH
4.50. 65,17% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ i 34,83% CH_3COOH

Do rozdziału 4.3. Analiza białek

- 4.51.** 8,22
4.52. 6,98
4.53. 13,9% białka
4.54. 46,0% białka

TABLICE

Tablica 1. Masy atomowe pierwiastków chemicznych

Pierwiastek chemiczny	Symbol	Liczba atomowa	Masa atomowa	Pierwiastek chemiczny	Symbol	Liczba atomowa	Masa atomowa
Antymon	Sb	51	121,760	Magnez	Mg	12	24,305
Argon	Ar	18	39,948	Mangan	Mn	25	54,938
Arsen	As	33	74,922	Miedź	Cu	29	63,546
Azot	N	7	14,007	Molibden	Mo	42	95,96
Bar	Ba	56	137,327	Neodym	Nd	60	144,242
Beryl	Be	4	9,012	Neon	Ne	10	20,180
Bizmut	Bi	83	208,980	Nikiel	Ni	28	58,693
Bor	B	5	10,811	Niob	Nb	41	92,906
Brom	Br	35	79,904	Ołów	Pb	82	207,2
Cer	Ce	58	140,116	Osm	Os	76	190,23
Cez	Cs	55	132,905	Pallad	Pd	46	106,42
Chlor	Cl	17	35,453	Platyna	Pt	78	195,084
Chrom	Cr	24	51,996	Potas	K	19	39,098
Cyna	Sn	50	118,710	Prazeodym	Pr	59	140,908
Cynk	Zn	30	65,38	Ren	Re	75	186,207
Cyrkon	Zr	40	91,224	Rod	Rh	45	102,906
Dysproz	Dy	66	162,500	Rtęć	Hg	80	200,59
Erb	Er	68	167,259	Rubid	Rb	37	85,468
Europ	Eu	63	151,964	Ruten	Ru	44	101,07
Fluor	F	9	18,998	Samar	Sm	62	150,36
Fosfor	P	15	30,974	Selen	Se	34	78,96
Gadolin	Gd	64	157,25	Siarka	S	16	32,065
Gal	Ga	31	69,723	Skand	Sc	21	44,956
German	Ge	32	72,64	Sód	Na	11	22,990
Glin	Al	13	26,982	Srebro	Ag	47	107,868
Hafn	Hf	72	178,49	Stront	Sr	38	87,62
Hel	He	2	4,003	Tal	Tl	81	204,383
Holm	Ho	67	164,930	Tantal	Ta	73	180,948
Ind	In	49	114,818	Tellur	Te	52	127,60
Iryd	Ir	77	192,217	Terb	Tb	65	158,925
Iterb	Yb	70	173,054	Tlen	O	8	15,999
Itr	Y	39	88,906	Tor	Th	90	232,038
Jod	I	53	126,904	Tytan	Ti	22	47,867
Kadm	Cd	48	112,411	Uran	U	92	238,029
Kobalt	Co	27	58,933	Wanad	V	23	50,942
Krypton	Kr	36	83,798	Wapń	Ca	20	40,078
Krzem	Si	14	28,086	Węgiel	C	6	12,011
Ksenon	Xe	54	131,293	Wodór	H	1	1,008
Lantan	La	57	138,905	Wolfram	W	74	183,84
Lit	Li	3	6,941	Złoto	Au	79	196,967
Lutet	Lu	71	174,967	Żelazo	Fe	26	55,845

Tablica 2. Gęstości wodnych roztworów kwasów nieorganicznych (g/ml) [10]

% (m/m) HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	d		
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
1	1,0032	1,0051	1,0036
2	1,0082	1,0118	1,0091
3	1,0132	1,0184	1,0146
4	1,0181	1,0250	1,0201
5	1,0230	1,0317	1,0256
6	1,0279	1,0385	1,0312
7	1,0328	1,0453	1,0369
8	1,0376	1,0522	1,0427
9	1,0425	1,0591	1,0485
10	1,0474	1,0661	1,0543
11	1,0524	1,0731	1,0602
12	1,0574	1,0802	1,0661
13	1,0625	1,0874	1,0721
14	1,0675	1,0947	1,0781
15	1,0726	1,1020	1,0842
16	1,0776	1,1094	1,0903
17	1,0827	1,1168	1,0964
18	1,0878	1,1243	1,1026
19	1,0929	1,1318	1,1088
20	1,0980	1,1394	1,1150
21	1,1032	1,1471	1,1213
22	1,1083	1,1548	1,1276
23	1,1135	1,1626	1,1340
24	1,1187	1,1704	1,1404
25	1,1239	1,1783	1,1469
26	1,1290	1,1862	1,1534
27	1,1341	1,1942	1,1600
28	1,1392	1,2023	1,1666
29	1,1443	1,2104	1,1733
30	1,1493	1,2185	1,1800
31	1,1543	1,2267	1,1867
32	1,1593	1,2349	1,1934
33	1,1642	1,2432	1,2002
34	1,1691	1,2515	1,2071
35	1,1740	1,2599	1,2140

Tablica 2 (cd.)

36	1,1789	1,2684	1,2205
37	1,1837	1,2769	1,2270
38	1,1885	1,2855	1,2335
39	1,1933	1,2941	1,2399
40	1,1980	1,3028	1,2463
41		1,3116	1,2527
42		1,3205	1,2591
43		1,3294	1,2655
44		1,3384	1,2719
45		1,3476	1,2783
46		1,3569	1,2847
47		1,3663	1,2911
48		1,3758	1,2975
49		1,3854	1,3040
50		1,3951	1,3100
51		1,4049	1,3160
52		1,4148	1,3219
53		1,4248	1,3278
54		1,4350	1,3336
55		1,4453	1,3393
56		1,4557	1,3449
57		1,4662	1,3505
58		1,4768	1,3560
59		1,4875	1,3614
60		1,4983	1,3667
61		1,5091	1,3719
62		1,5200	1,3769
63		1,5310	1,3818
64		1,5421	1,3866
65		1,5533	1,3913
66		1,5646	1,3959
67		1,5760	1,4004
68		1,5874	1,4048
69		1,5989	1,4091
70		1,6105	1,4134
71		1,6221	1,4176
72		1,6338	1,4218
73		1,6456	1,4258
74		1,6574	1,4298
75		1,6692	1,4337

Tablica 2 (cd.)

76		1,6810	1,4375
77		1,6927	1,4413
78		1,7043	1,4450
79		1,7158	1,4486
80		1,7272	1,4521
81		1,7383	1,4555
82		1,7491	1,4589
83		1,7594	1,4622
84		1,7693	1,4655
85		1,7786	1,4686
86		1,7872	1,4716
87		1,7951	1,4745
88		1,8022	1,4773
89		1,8087	1,4800
90		1,8144	1,4826
91		1,8195	1,4850
92		1,8240	1,4873
93		1,8279	1,4892
94		1,8312	1,4912
95		1,8337	1,4932
96		1,8355	1,4952
97		1,8364	1,4974
98		1,8361	1,5008
99		1,8342	1,5056
100		1,8305	1,5129

Gęstości wodnych roztworów kwasów mineralnych zamieszczono za:

Buhl F., Ciba J. (red.), Ciba L., Górka P., John E., *Poradnik chemika analityka*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1989.

Tablica 3. Gęstości wodnych roztworów zasad nieorganicznych (g/ml) [10]

% (m/m) NaOH, KOH, NH ₃	d		
	NaOH	KOH	NH ₃
1	1,0095	1,0074	0,9939
2	1,0207	1,0165	0,9895
3	1,0318	1,0257	0,9853
4	1,0428	1,0348	0,9811
5	1,0538	1,0440	0,9770
6	1,0648	1,0531	0,9730
7	1,0758	1,0624	0,9690
8	1,0869	1,0717	0,9651
9	1,0979	1,0811	0,9613
10	1,1089	1,0904	0,9575
11	1,1199	1,0998	0,9538
12	1,1309	1,1092	0,9501
13	1,1420	1,1187	0,9465
14	1,1530	1,1283	0,9430
15	1,1641	1,1379	0,9396
16	1,1751	1,1475	0,9362
17	1,1862	1,1572	0,9328
18	1,1972	1,1669	0,9295
19	1,2082	1,1766	0,9262
20	1,2191	1,1864	0,9229
21	1,2301	1,1963	0,9196
22	1,2411	1,2062	0,9164
23	1,2520	1,2162	0,9132
24	1,2629	1,2263	0,9101
25	1,2739	1,2364	0,9070
26	1,2848	1,2466	0,9040
27	1,2956	1,2567	0,9010
28	1,3064	1,2669	0,8980
29	1,3172	1,2774	0,8950
30	1,3279	1,2879	0,8920
31	1,3385	1,2985	
32	1,3490	1,3091	
33	1,3593	1,3197	
34	1,3696	1,3304	
35	1,3798	1,3412	

Tablica 3 (cd.)

36	1,3900	1,3520	
37	1,4001	1,3629	
38	1,4101	1,3738	
39	1,4201	1,3848	
40	1,4300	1,3959	
41	1,4397	1,4071	
42	1,4494	1,4183	
43	1,4590	1,4296	
44	1,4685	1,4409	
45	1,4779	1,4524	
46	1,4873	1,4639	
47	1,4969	1,4755	
48	1,5065	1,4871	
49	1,5159	1,4988	
50	1,5253	1,5106	

Gęstości wodnych roztworów zasad mineralnych zamieszczono za:

Buhl F., Ciba J. (red.), Ciba L., Górka P., John E., *Poradnik chemika analityka*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1989.

ISBN 978-83-7283-807-4